

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE FARMACIA**

**Departamento de Química Física II**



**ESTUDIOS TEORÉTICOS DE INTERACCIONES DÉBILES  
MOLECULARES**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR**

**Laura Delgado Téllez de Cepeda**

Bajo la dirección de los doctores

Gerardo Delgado Barrio

Rita Prosmi

Francisco García Blanco

**Madrid, 2012**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE FARMACIA**

Departamento de Química Física II

**ESTUDIOS TEÓRICOS DE INTERACCIONES DÉBILES  
MOLECULARES**

TESIS DOCTORAL

Presentada por

**Laura Delgado Téllez de Cepeda**

Dirigida por:

**Dr. Gerardo Delgado Barrio**

**Dra. Rita Prosmi**

**Dr. Francisco García Blanco**

Instituto de Física Fundamental

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

MADRID, 2012



# ESTUDIOS TEÓRICOS DE INTERACCIONES DÉBILES MOLECULARES

Memoria de Tesis Doctoral presentada por  
**Laura Delgado Téllez de Cepeda**  
Licenciada en Farmacia para optar al grado de doctor en  
Farmacia.

Dirigida por  
**Gerardo Delgado Barrio**  
**Rita Prosmiti**  
**Francisco García Blanco**

Departamento de Física Atómica, Molecular y de  
Agregados.  
Instituto de Física Fundamental (CSIC)

Mayo de 2012



*A Manolo, Clara y Marcos*



## AGRADECIMIENTOS

- Primero quisiera agradecer a Gerardo, Rita y Francisco, los directores que han hecho posible esta tesis, quienes me han introducido en este nuevo y apasionante mundo de la química cuántica, por aceptar el reto de enseñarme y formarme a pesar de las distintas dificultades iniciales.
- Quisiera también agradecer a Pablo Villarreal y Álvaro Valdés por su ayuda y colaboración en todos los trabajos realizados.
- Gracias a todo el departamento de Física Atómica, Molecular y de Agregados, en especial a Carmela, Salvador, Pepe, Marta, Alberto, Tomás, Pilar, Patricia, Ricardo, Juan, Máximo, Estela, Adela, Maria Jesús y al resto de personas del Instituto de Física Fundamental del CSIC por su ayuda en todo este tiempo.
- Agradecer a mis compañeros de trabajo, Federico, M<sup>a</sup> Angeles, Marta, Julia, y resto de compañeros por apoyarme y animarme en la realización de este proyecto.
- También al departamento de Química Física de la Facultad de Farmacia cuyos profesores fueron los primeros en acercarme a este mundo.
- En el ámbito más cercano, quisiera primero agradecer a mis padres, de los que aprendí con su ejemplo, ese espíritu de esfuerzo y superación que me ha servido de motor en las distintas etapas de la vida y gracias al cual he podido realizar este trabajo.
- A los abuelos, especialmente Maria del Carmen y Marina, que me han servido de un enorme apoyo, además de su dedicación y amor incondicional a sus nietos.
- Gracias a mis hermanas, Marina, Ana, Mar, así como Alberto y familiares y a todos los amigos, por animarme y ayudarme, por ser parte de mi mundo.
- Por último, quisiera agradecer especialmente a Clara y Marcos, por alegrarme la vida, hacerme reír y jugar, y permitirme valorar las cosas importantes de la vida y sobre todo, agradecer a Manolo, por acompañarme en todo momento, por su apoyo, cariño, y amistad y por darme esa estabilidad sin la cual no habría realizado tantas cosas de mi vida.





# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Tratamiento electrónico de los sistemas moleculares</b>	<b>9</b>
2.1. Ecuación de Schrödinger . . . . .	9
2.2. Campo autoconsistente . . . . .	12
2.3. Método de Hartree-Fock Roothaan . . . . .	16
2.4. Correlación electrónica . . . . .	18
2.4.1. Interacción de configuraciones . . . . .	21
2.4.2. Möller-Pleset . . . . .	23
2.4.3. Cluster Acoplados . . . . .	27
2.5. Tipos de funciones de bases . . . . .	29
<b>3. Tratamiento nuclear de los sistemas moleculares</b>	<b>35</b>
3.1. Superficies de Energía potencial (PES) . . . . .	35
3.1.1. Representación de superficies de potenciales de moléculas triatómicas mediante ajuste a función analítica . . . . .	36
3.1.2. Representación de superficies de energía Potencial mediante un método de interpolación RKHS . . . . .	37
3.2. Dinámica de sistemas triatómico . . . . .	38
3.2.1. Cálculo de estados ligados . . . . .	38
3.3. Técnicas experimentales y procesos dinámicos involucrados . . . . .	43
<b>4. Complejo de vdW formado por el I<sub>2</sub> y el He</b>	<b>47</b>
4.1. Introducción . . . . .	47
4.2. Métodos de cálculo . . . . .	49
4.3. Representación analítica del potencial de superficie . . . . .	53
4.4. Cálculo variacional de los estados ligados del HeI <sub>2</sub> . . . . .	58
4.5. Nueva representación de la PES basado en el método de reproduc- ción del espacio de Kernel Hilbert (RKHS) . . . . .	65

---

<b>5. Complejo de van der Waals formado por el <math>I_2</math> y Ne</b>	<b>73</b>
5.1. Introducción . . . . .	73
5.2. Método de los cálculos . . . . .	74
5.3. Generación de la PES tridimensional . . . . .	76
5.4. Cálculo de los estados ligados y resultados . . . . .	81
<b>6. Complejo <math>He_2I_2</math></b>	<b>87</b>
6.1. Introducción . . . . .	87
6.2. Métodos de cálculo, Superficie de energía potencial . . . . .	88
6.3. Cálculo variacional de los estados ligados . . . . .	89
6.4. Resultados . . . . .	91
<b>7. Conclusiones</b>	<b>101</b>
<b>8. Artículos de tesis</b>	<b>119</b>

# Capítulo 1

## Introducción

En este trabajo se estudian las interacciones débiles moleculares, las cuales son esenciales en varias ramas de la física, la química y la biología.

La relación entre la mecánica cuántica y el mundo biológico comienza solo unos pocos años más tarde que se desarrollara ésta “nueva” mecánica. Ya en 1944, Erwing Schrödinger publicó el libro titulado *What is Life?* [1], resultado de una serie de conferencias que había dado en el Trinity College de Dublín en Febrero de 1943. Esta obra ha tenido gran influencia en varias figuras importantes en el desarrollo de la biología molecular [2]. Una de las cuestiones básicas que Schrödinger se preguntaba era, si las ideas de la física clásica, que normalmente los biólogos utilizaban para entender el comportamiento del mundo físico, podían ser suficientes para explicar las características básicas de la vida.

En este libro se aportaron dos ideas fundamentales:

- Primero, que la vida no es ajena, ni se opone a las leyes de la termodinámica, sino que los sistemas biológicos conservan o amplían su complejidad exportando la entropía que producen sus procesos.
- Segundo, que la química de la herencia biológica, en un momento en que no estaba clara su dependencia de ácidos nucleicos o proteínas, debe basarse en un “cristal aperiódico”, contrastando la periodicidad exigida a un cristal, con la necesidad de una secuencia informativa. Según las memorias de James Watson, *DNA, The Secret of Life* [3], el libro de Schrödinger le inspiró a investigar los genes, lo que le llevó al descubrimiento de la estructura de doble hélice del ADN.

Segun el Profesor J. Elguero [4] es habitual colocar la química en una posición central que va desde las matemáticas pasando por la física y yendo a la biología y la medicina. En este mismo artículo, él destaca la importancia de los enlaces covalentes y las interacciones débiles para la biología y la química y, aunque parecen ser las interacciones débiles las que dominan la biología, también son importantes los enlaces covalentes. La química tal como la conocemos hoy empieza

en el año 1900 cuando Max Planck introduce el concepto de los quanta para explicar la radiación del cuerpo negro.

Algunos años más tarde, los químicos cuánticos empezaron a acercarse a la biología y el año 1939, Pauling publicó una obra muy importante, *The Nature of the Chemical Bond* [5], en la cual desarrolló el concepto de hibridación de los orbitales atómicos. Tanto sus trabajos sobre los sustitutos del plasma sanguíneo (con Harvey Itano) [6], durante la Segunda Guerra Mundial, como sus investigaciones en la anemia falciforme (o drepanocitosis), que calificó con el revolucionario término de «enfermedad molecular», influyeron en gran medida en la investigación en biología de la segunda mitad del siglo XX. Notoriamente, Pauling descubrió la estructura de la hélice alfa (la forma de enrollamiento secundario de las proteínas), lo que lo llevó a acercarse al descubrimiento de la «doble hélice» del ADN (ácido desoxirribonucleico), poco antes de que James Dewey Watson y Francis Crick hicieran el descubrimiento en 1953. De hecho, propuso una estructura en forma de triple hélice, la cual, estudiando el ADN por radiocristalografía habría podido llevar a la elaboración de un modelo en forma de doble hélice.

Al igual que Schrödinger hace varias décadas, hoy se piensa que la mecánica cuántica puede aportar luz en el origen de la vida y de la Naturaleza. Por ejemplo el ciclo celular esta repleto de *nanomáquinas* naturales [7, 8] que en algun nivel requieren una descripción de la mecánica cuántica. En este sentido el desarrollo de la nanotecnología e ingeniería cuántica permitirá, cada vez más, su utilización en estructuras biológicas así como ayudará al desarrollo de fármacos [9, 10]. El comprender estos sistemas desde el punto de vista de la mecánica cuántica será imprescindible [2].

La química teórica se puede definir como la rama de la química que utiliza herramientas esencialmente teóricas y/o computacionales. Uno de sus objetivos es el intentar resolver los problemas que la química tradicional no puede tratar experimentalmente, como por ejemplo los estados intermedios de algunas reacciones que son difíciles de detectar porque son inestables. La química computacional tiene dos importantes vertientes: por un lado cálculos teóricos que sirven de herramienta de apoyo a otras técnicas para probar diferentes hipótesis, en tales como mecanismos de reacción o estados de transición y por otro lado, el modelado molecular que permite estudiar grandes sistemas incluso en estado sólido o disolución. Esto ha permitido estudiar interacciones fármaco-receptor así como diseñar nuevos fármacos [4].

Hasta muy recientemente, los científicos no podían aplicar la mecánica cuántica a sistemas biológicos dado el alto número de átomos involucrados. Sin embargo, la última generación de supercomputadores, y el desarrollo de herramientas matemáticas eficaces para resolver las ecuaciones de la mecánica cuántica, están haciendo posibles estos cálculos [11]. La química computacional se ha expandido en los últimos años [12], partiendo de los cálculos de una molécula de hidrógeno hacia la meta desafiante de la biología de sistemas, que intenta manejar la célula viva completa.

Cálculos de la estructura electrónica para los sistemas moleculares están dominados por tres niveles de teoría:

- cálculos rigurosos de mecánica cuántica de moléculas con un pequeño número de átomos,
- cálculos semi-empíricos de mecánica cuántica para sistemas con hasta varios cientos de átomos,
- cálculos dentro del esquema del funcional de la densidad (DFT) hasta miles de átomos

En los cálculos rigurosos de mecánica cuántica se calcula la función de onda electrónica en función de varios parámetros como las distancias de enlace, ángulos de enlace, y ángulos diedros de rotación en torno a enlaces simples (todos estos parámetros definen la conformación molecular). Las distancias y ángulos de enlace de equilibrio se obtienen como aquellos valores que minimizan la energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear. En los cálculos de estructura electrónica *ab initio* se utiliza el hamiltoniano lo más correcto posible, sin utilizar otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales.

En los cálculos semi-empíricos se utiliza un hamiltoniano más simple y se emplean parámetros cuyos valores se ajustan para concordar con los datos experimentales o con los resultados de cálculos *ab initio*.

Los cálculos dentro del esquema DFT no intentan calcular la función de onda molecular, sino que calculan la densidad de probabilidad electrónica molecular, calculando la energía electrónica molecular a partir de esta densidad.

Por otro lado se encuentran los cálculos de mecánica molecular, los cuales pueden incluir varios miles de átomos, incluyendo alrededor de las moléculas de interés químico o biológico, las moléculas del disolvente. Estos cálculos no pertenecen a los métodos mecanocuánticos. Estos métodos describen la molécula utilizando la mecánica clásica [13, 14, 15, 16, 17]. Entre los átomos existen unas interacciones, que o bien se calculan con los métodos cuánticos anteriores, o se modelan con informaciones experimentales. Las ecuaciones que se resuelven están relacionadas con las ecuaciones de Hamilton.

Excepto para sistemas con muy pocos átomos, no se puede hacer cálculos *ab initio* de alto nivel de la superficie de energía potencial en todas las dimensiones. Se puede estudiar los hechos importantes de la superficie, tales como son los puntos estacionarios. El conocimiento de los mínimos (global y locales), los estados de transición y la altura de las barreras de una superficie nos indica sus características y así, se puede analizar posibles mecanismos de reacción.

En la actualidad existen paquetes de programas como Gaussian, MOLPRO o GAMESS que incluyen métodos *ab initio* como HF, CI, DFT, MP o CC y métodos semiempíricos.

Las cuatro fuentes de errores que se producen en los cálculos de estructura electrónica molecular *ab initio* se deben a:

- desprecio o tratamiento incompleto de la correlación electrónica
- falta de completitud de la base elegida
- efectos relativistas
- desviaciones de la aproximación adiabática de Born-Oppenheimer debida a la separación de movimiento nuclear y electrónico.

El aumento de la potencia computacional permitirá, cada vez más, el tratamiento de sistemas con complejidad creciente dentro de los cuatro esquemas anteriormente mencionados, además también permitirá los cálculos “on the fly/direct” que son una combinación de la dinámica molecular y la mecánica cuántica [18, 19].

### Interacciones intermoleculares

En general, las fuerzas intermoleculares suelen dividirse en [20]:

- Fuerzas de Corto alcance entre las capas electrónicas de dos átomos contiguos, que surgen cuando las moléculas están tan próximas que sus nubes electrónicas se solapan. Estas fuerzas son de naturaleza repulsiva.
- Fuerzas de Largo alcance, o fuerzas de van der Waals (vdW), que son interacciones débiles de naturaleza atractiva y tienen varias contribuciones. Las interacciones débiles juegan un papel central en los sistemas biológicos. No solo en los efectos de disolución sino también, por ejemplo, para determinar la estructura de las proteínas del DNA. La existencia de membranas, y el paso a través de ellas, está directamente relacionado con las interacciones moleculares [21].

Las contribuciones a la interacción de largo alcance son las siguientes:

- contribuciones electrostáticas. Estas contribuciones a la energía potencial intermolecular son debidas a las interacciones de los distintos momentos multipolares de las moléculas (cargas, momentos dipolares ( $\mu$ ), momento cuadrupolares...). Así se tienen interacciones de tipo carga-carga, carga-dipolo, carga-cuadrupolo, dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo, cuadrupolo-cuadrupolo, etc. la ley de Coulomb de interacción electrostática describe todo este tipo de interacciones. Se pueden ver las expresiones descritas por Hobza [21].

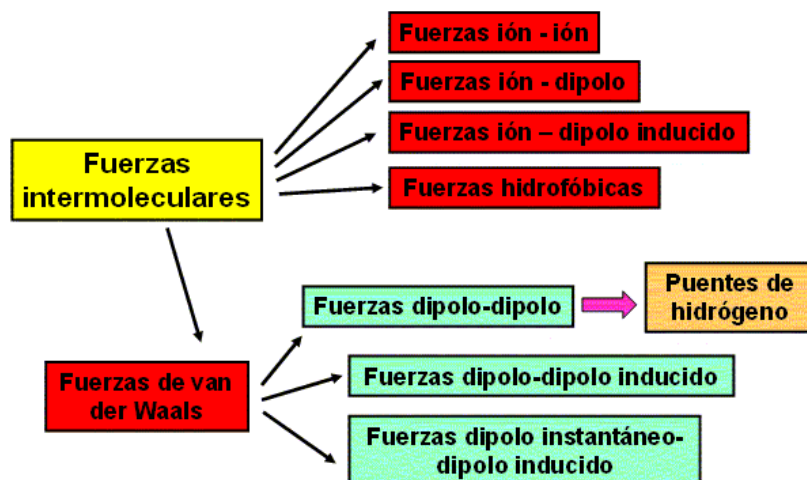


Figura 1.1: Tipos de fuerzas intermoleculares

- contribuciones de inducción. Estas contribuciones aparecen cuando una molécula posee un multipolo permanente y está próxima a otra molécula que no lo posee, cuando las moléculas interactúan se produce un dipolo inducido por el efecto de la primera. La energía de interacción depende de la magnitud del multipolo permanente y de la polarizabilidad del sistema sin multipolo.
- contribuciones de dispersión. Estas contribuciones se producen entre moléculas sin momentos multipolares permanentes. De forma instantánea los electrones de una molécula no polar dan, sin embargo, lugar a un momento dipolar instantáneo que a su vez induce otro momento dipolar en una molécula próxima. Estas interacciones solo se pueden explicar gracias a la mecánica cuántica. London fue el que desarrolló la base mecanocuántica de esta interacción. Se conoce frecuentemente como dipolo inducido-dipolo inducido y varía como  $r^{-6}$ . En moléculas no polares solo existe este efecto.
- efectos de retardo. Estos se deben a la comparación entre la velocidad de interacción del campo eléctrico entre los dos sistemas y el movimiento de los electrones. Dado que las interacciones no son instantáneas, cuando dos dipolos inducidos interactúan, ya han modificado la posición óptima de interacción. Su efecto hace disminuir la interacción de vdW, por ello, la energía de dispersión entre dos sistemas comienza a decaer más rápido que  $\frac{1}{r^6}$ .

Según la IUPAC, las fuerzas dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión se clasifican como fuerzas de vdW [22]. La resultante de estas fuerzas opuestas es una distancia mínima permitida entre los núcleos de dos átomos



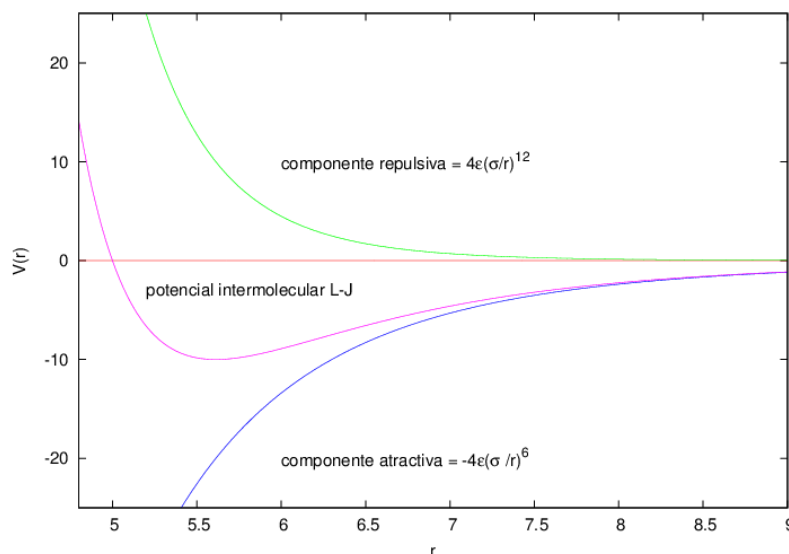


Figura 1.2: Energía de potencial de la interacción intermolecular de Lennard-Jones (L-J), junto a las componentes atractiva y repulsiva para una molécula diatómica, frente a la distancia.

contiguos, distancia que se conoce como radio de vdW.

La fuerza de vdW (o interacción de vdW), denominada así en honor al científico holandés Johannes Diderik van der Waals (1873), es la fuerza atractiva o repulsiva entre moléculas (o entre partes de una misma molécula) distinta a aquellas debidas al enlace covalente o a la interacción electrostática de iones con otros iones o con moléculas neutras.

En estos momentos, el interés en conocer estos modelos de interacciones es mayor que nunca entre otras cosas por el incremento de estudios computacionales para simular sistemas de interés biológico. Asimismo, las propiedades termodinámicas de gases y líquidos y sus características cinéticas (difusión, coeficiente de conductividad calorífica...), las propiedades de los cristales, la geometría de equilibrio, la energía de unión etc., están determinados también, por la naturaleza de las interacciones intermoleculares [23].

Un potencial muy utilizado para representar la interacción entre sistemas moleculares ha sido el potencial de **Lennard-Jones**:

$$V(r) = 4\epsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - 4\epsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \quad (1.1)$$

donde, el mínimo del potencial está situado a  $r = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ , y cuyo valor mínimo es  $\epsilon$ . Este potencial se propuso primero en 1906 por Mie y adaptado por Lennard-Jones

a principio de la década de los 20s. La energía de interacción entre dos moléculas con este potencial tiene la forma que se describe en la figura 1.2.

Las partes de este potencial se pueden dividir en [24]:

- a distancias cortas la interacción es de naturaleza repulsiva y se debe al intercambio electrónico por el solapamiento de las capas electrónicas moleculares en esta región. Hay dos tipos de energía de interacción: la energía de Coulomb y la energía de intercambio.
- a distancia intermedia tiene un mínimo de energía de potencial intermolecular de vdW debido al balance de fuerzas repulsivas y atractivas
- a distancias largas, donde el intercambio electrónico se puede despreciar, las fuerzas intermoleculares dominantes son atractivas.

La teoría de fuerzas intermoleculares se ha desarrollado mucho en los últimos años. Además se ha aumentado mucho la capacidad de los ordenadores, lo que también ha permitido utilizar potenciales más realistas que los potenciales modelo tipo Lennard-Jones.

Así mismo, se han hecho desarrollos tecnológicos que permiten tener en la actualidad una información más precisa sobre los potenciales intermoleculares desde el punto de vista experimental aplicados, en un principio, a sistemas prototipo de vdW [25, 26, 27, 28, 29].

Para describir las interacciones intermoleculares, se han utilizado otros tipos de potenciales como pueden ser el potencial de Morse o Born-meyer.

### Potencial de Morse

$$V(r) = D(e^{-2\alpha(r-r_{eq})} - 2e^{-\alpha(r-r_{eq})}) \quad (1.2)$$

Aunque este potencial no se comporta tan bien a largas distancias como el potencial de LJ, y además tiene un valor finito en  $r=0$  lo que tampoco es correcto, aunque describe bien los primeros niveles vibracionales. Este potencial se ha utilizado ampliamente en espectroscopía molecular.

### Potencial de Born-Mayer

$$V(R) = A * e^{-\beta r} - \frac{C}{r^6}. \quad (1.3)$$

Una variante de éste fue propuesto por Buckingham y Corner en 1947 donde introducen además un término de dispersión de  $r^{-8}$  [30].

Dado que la mayoría de los potenciales trabaja bien en un rango definido de distancia, es habitual combinar varios potenciales para alcanzar una mayor exactitud. La mayoría de ellos son ajustes a datos experimentales o a cálculos teóricos.

## Complejos de vdW

Las moléculas de vdW, o complejos de vdW, son agregados interatómicos débilmente enlazados y estabilizados por energías de interacción que son del orden de la milésima del eV [26, 31, 32, 33, 34, 35]. El término molécula de vdW no está restringido a un agregado estabilizado por fuerzas dispersivas, de tipo London, sino que pertenecen a una extensa clase de complejos intermoleculares en los que están involucradas fuerzas electrostáticas, fuerzas dispersivas, y enlaces de hidrógeno. Las características esenciales de las moléculas de vdW son [36]:

- energías de disociación pequeñas inferiores a  $500 \text{ cm}^{-1}$
- gran longitud del enlace de vdW (2 a  $5 \text{ Å}$ )
- los subsistemas del complejo mantienen, en gran parte, sus propiedades individuales dentro del agregado de vdW.

En la primera característica, las energías de disociación pueden llegar a ser muy pequeñas, encontrándose dímeros, por ejemplo el del Helio, cuya energía de enlace es del orden de la centésima de  $\text{cm}^{-1}$ . El estudio de la estructura de estos complejos es muy importante para entender las interacciones débiles moleculares. Estas interacciones son determinantes en muchas propiedades, no solo de la fase gas, sino de las transiciones de fase. Los complejos de vdW existen en muy baja concentración en cualquier sistema en fase gas a temperatura ambiente, pero la debilidad de enlace de vdW ocasiona que éste sea susceptible de ruptura por colisiones binarias. Por esto, la preparación y estudio de estos sistemas necesita técnicas experimentales llevadas a cabo a bajas temperaturas [37, 38, 39].

En esta tesis se ha realizado el estudio de moléculas de vdW, triatómicas y tetratómicas formadas por el  $\text{I}_2$  y uno o dos átomos de gas noble (Helio o Neon) utilizando métodos *ab initio* para el cálculo de las superficies de energía potencial. Posteriormente, se han calculado las energías y geometrías de los estados ligados de estos sistemas y se han comparado con los datos experimentales disponibles. Así, el capítulo siguiente se dedica al cálculo de las superficies electrónicas. Se comienza describiendo las aproximaciones de Hartree, para seguir con métodos post-Hartree que introducen la correlación electrónica. En el capítulo tercero se describen los cálculos para hallar los niveles ligados de los sistemas triatómicos y tetratómicos así como una pequeña descripción de los métodos experimentales utilizados para obtener los datos con los que se comparan los cálculos realizados que se presentan en los siguientes capítulos. En los capítulos 4, 5 y 6 se presentan los resultados obtenidos para los complejos de vdW formado por el  $\text{I}_2$  y un átomo de Helio,  $\text{I}_2$  y un átomo de Neon así como  $\text{I}_2$  y dos átomos de Helio respectivamente. En ambos sistemas triatómicos se presentan dos tipos de ajuste para la superficie de energía potencial, y en los tres sistemas, se comparan nuestros resultados con los datos experimentales publicados. Finalmente, se presentan las conclusiones obtenidas con esta tesis doctoral.

## Capítulo 2

# Tratamiento electrónico de los sistemas moleculares

### 2.1. Ecuación de Schrödinger

En Mecánica Cuántica el estado de un sistema está descrito por la función de onda,  $\psi$ , de las coordenadas y del tiempo. Esta función de estado contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema. En mecánica cuántica no relativista, la evolución temporal del estado de un sistema mecanocuántico no perturbado viene dado por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \mathbf{H} \psi(\mathbf{x}, t), \quad (2.1)$$

donde  $\mathbf{H}$  es el operador hamiltoniano (operador de energía) del sistema y  $\mathbf{x}$  un vector que describe todas las coordenadas del sistema.

Cuando el hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, entonces la función de onda se puede expresar de la siguiente forma:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi(\mathbf{x}) e^{-\frac{iEt}{\hbar}}, \quad (2.2)$$

siendo  $E$  una constante.

Introduciendo la expresión 2.2 en 2.1 obtenemos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\mathbf{H} \psi(\mathbf{x}) = E \psi(\mathbf{x}). \quad (2.3)$$

Esta ecuación, es una ecuación diferencial de segundo orden, que representa el movimiento de todas las partículas y, el conocimiento de la función de onda, proporciona información sobre los diferentes resultados posibles de la medida. Las funciones propias llevan toda la información que se necesita acerca del sistema, siendo éste el objetivo de la mecánica cuántica.

El operador  $\mathbf{H}$  independiente del tiempo cuando el sistema no está sometido a un campo exterior consta de cuatro términos:

1. Operador hamiltoniano que describe los movimientos de los electrones y de los núcleos incluyendo los términos de energía potencial electrostática
2. Operador hamiltoniano para las demás interacciones entre electrones
  - Interacción órbita-órbita.
  - Acoplamiento espín-órbita.
  - Acoplamiento entre los espines electrónicos.
3. Operador hamiltoniano para las demás interacciones entre electrones y núcleos.
  - Espín electrónico- espín nuclear.
  - Interacción magnética entre el espín nuclear y el movimiento orbital de los electrones.
4. Operador hamiltoniano que describe las interacciones entre los espines nucleares.

En este trabajo solo se tendrá en cuenta la primera parte del operador hamiltoniano, que se escribe para un sistema molecular con varios electrones ( $n$ ) y varios núcleos ( $N$ ) de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_0 = & -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^N \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \\ & \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ba}}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde el primer término es la energía cinética de los electrones, el segundo la energía cinética de los núcleos, el tercero la atracción electrostática entre electrones y núcleos, el cuarto la repulsión entre los electrones y la última, la repulsión entre los núcleos.

Dado que cada partícula está descrita por tres coordenadas, la ecuación

$$\mathbf{H}_0 \psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) \quad (2.5)$$

es una ecuación diferencial de  $3n + 3N$  variables en derivadas parciales. En esta ecuación, se podría eliminar el movimiento constante del centro de masas con lo que se tendría tres variables menos para la ecuación relativa del resto.

Esta ecuación se puede resolver aproximadamente gracias a un hecho simplificador y es la gran diferencia entre la masa de los núcleos y la de los electrones estando sin embargo sometidos a las mismas interacciones coulombianas. De esto

resulta que los movimientos de los electrones son mucho más rápidos que los de los núcleos. Una buena aproximación es separarlos y esta aproximación se conoce como aproximación de **Born-Oppenheimer**. La función de onda se escribe entonces como:

$$\psi(\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi(\mathbf{R}), \quad (2.6)$$

donde  $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  es la función de onda electrónica para núcleos fijos de cuya posición depende paramétricamente y  $\phi(\mathbf{R})$  es la función de onda nuclear que describe los movimientos rotacionales y vibracionales de los núcleos en un campo potencial de los electrones.

Para simplificar las expresiones de los cinco terminos de la ecuación 2.4, se suelen utilizar las unidades atómicas (masa del electrón como unidad de masa,  $\hbar$  como la unidad de acción y  $e$  la carga del electrón como unidad de carga). Definiendo los siguientes términos:

$$h = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{r_{ia}}$$

$$V = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^N \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{R_{ba}}$$

$$T_R = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N-1} \frac{1}{m_a} \nabla_a^2,$$

la ecuación de Schrödinger para el movimiento electrónico en la aproximación de los núcleos fijos se escribe como :

$$(h + V)\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.7)$$

donde  $E(\mathbf{R})$  es la superficie de energía potencial en la que se mueven los núcleos.

Si sustituimos la expresión 2.6 en la ecuación 2.5 teniendo en cuenta la ecuación 2.7, se encuentra entonces:

$$\begin{aligned} & - \sum_{a=1}^{N-1} \frac{1}{m_a} \left( [\nabla_a \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})][\nabla_a \phi(\mathbf{R})] + \frac{1}{2} [\nabla_a^2 \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})]\phi(\mathbf{R}) \right) - \\ & \sum_{a=1}^{N-1} \frac{1}{2m_a} \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})[\nabla_a^2 \phi(\mathbf{R})] + (h + V)\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi(\mathbf{R}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\phi(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.8)$$

En esta ecuación, los dos primeros términos se suelen despreciar ya que son normalmente pequeños y queda entonces como ecuación simplificada para la función de onda nuclear la siguiente:

$$(T_R + E(\mathbf{R}))\phi(\mathbf{R}) = E_N \phi(\mathbf{R}) \quad (2.9)$$

En este trabajo se va a resolver, en primer lugar, la ecuación 2.7 para diferentes agregados de Van der Waals, pero esta ecuación no puede resolverse rigurosamente debido al término de repulsión multieletrónica

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.10)$$

que impide toda separación de las variables por lo que se acude a métodos aproximados. Posteriormente, se resuelve la ecuación 2.9 para la función de onda nuclear y así se encuentran los niveles de energía de los estados ligados del sistema.

En términos generales, para estados discretos, los dos métodos de aproximación fundamentales utilizados en los cálculos de mecánica cuántica son el método de variaciones y el de perturbaciones.

En el método de variaciones para determinar los estados ligados se construye la energía como una funcional de las posibles soluciones y se expresa de la forma siguiente:

$$E(\psi) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.11)$$

y el teorema fundamental establece que todo vector que haga estacionario a  $E(\psi)$  es vector propio del espectro discreto de  $H$  y viceversa; el valor propio correspondiente a un vector propio, es el valor estacionario de la funcional. Este teorema se completa con el lema variacional que dice que cualquiera que sea el estado dinámico de un sistema, el valor medio de su energía es mayor o igual a la energía de su estado fundamental:  $E(\psi) \geq W_0$ .

Este lema proporciona un método para construir una función de onda para el estado fundamental y calcular su energía correspondiente. Para ello se construye una función  $\psi$  que depende de uno o varios parámetros y, minimizando la energía como función de esos parámetros, se obtiene una función de onda bastante aproximada al estado fundamental si se han elegido bien la familia de funciones. Un método de búsqueda directa muy utilizado en mecánica cuántica es el método de Ritz. MacDonald [40] demuestra que al aumentar las funciones de base, los niveles correspondientes de energía o permanecen constantes o disminuyen.

## 2.2. Campo autoconsistente

Como se ha comentado antes, la ecuación 2.7 no puede resolverse rigurosamente debido al término de repulsión electrónica. para soslayar esta dificultad, Hartree [41] propuso un modelo de cuasi-partículas, ya que supone que los electrones poseen un comportamiento entre partículas independientes y reales. Hartree reemplaza el operador multieletrónico de repulsión por un operador monoelectrónico, que describe la repulsión de un electrón en el campo de todos los demás.

Llamando  $G_i$  al operador correspondiente al electrón  $i$  y sustituyendo el operador polieletrónico por el operador

$$\sum_{i=1}^n G_i,$$

la ecuación 2.7 toma la forma siguiente:

$$\sum_{i=1}^n \left( -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{z}{r_i} + G_i \right) \psi_H = E' \psi_H \quad (2.12)$$

donde  $\psi_H$  puede expresarse como un producto de funciones monoelectrónicas

$$\psi_H = \prod_{i=1}^n \phi_i(x_i) \quad (2.13)$$

dicho producto se conoce como producto de Hartree. Las funciones monoelectrónicas dependerán de las coordenadas de cada electrón, y serán solución de la ecuación monoelectrónica

$$\left[ \frac{1}{2}\Delta_i - \frac{z}{r_i} + G_i \right] \phi_i(x_i) = F_i \phi_i(x_i) = \epsilon_i \phi_i(x_i), \quad (2.14)$$

donde  $F_i$  es el operador de Hartree. En lo que sigue se denotará  $\phi_i(x_i) = \phi_i^i$  para simplificar la notación, donde el subíndice caracteriza a la función y el superíndice representa a las coordenadas del electrón. A este nivel de la aproximación de Hartree ambos índices coinciden.

Las soluciones  $\phi_i$  se conoce como orbitales. El operador  $G_i$  sería:

$$G_i = \sum_{j \neq i} \int \frac{\psi^*(x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n) \psi(x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n)}{r_{ij}} dx'_i \quad (2.15)$$

donde  $\psi$  es una función de todos los electrones menos el electrón  $i$ ,  $dx'_i$  es el elemento de volumen de todos los electrones menos el  $i$ . Finalmente, este operador  $G_i$  es solo función de las coordenadas del electrón  $i$ , al igual que el operador  $F_i$ . En este modelo de Hartree, para poder resolver de un modo aproximado la ecuación 2.7, se reemplaza en dicha ecuación el operador polieletrónico de repulsión por el operador monoelectrónico efectivo.

Uno de los problemas que tiene la aproximación de Hartree es que la función de onda así obtenida no resulta ser antisimétrica, por tanto, no describe bien a los electrones que son fermiones. En el año 1929, Slater [42] propone antisimetrizar el producto de Hartree para tener en cuenta esta característica y utiliza como función el determinante de Slater.



La función de onda multielectrónica antisimétrica se puede escribir en forma de un determinante conocida como **determinante de Slater**. Su expresión es:

$$\begin{aligned}\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) &= \sum_{t \in \mathfrak{S}_n} \left( \phi_1(x_1) \phi_2(x_2) \cdots \phi_n(x_n) \right) = \\ &= \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) & \cdots & \phi_1(x_n) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) & \cdots & \phi_2(x_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2) & \cdots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (2.16)$$

siendo en  $\phi_i(x_j)$ ,  $i$  la variable que describe la función y  $x_j$  las coordenadas del electrón  $j$ . Que en la notación anterior simplificada sería  $\phi_i^j$ .

La función de onda conocida como determinante de Slater se puede expresar en forma compacta utilizando un operador de antisimetrización,  $\mathcal{A}$ , que actúa sobre el producto de Hartree, quedando

$$\mathcal{A}(\psi_H)$$

En el año 1930, Fock [43] replantea la definición del operador de repulsión efectiva  $G_i$  con funciones antisimétricas, deduciendo las conocidas ecuaciones de Hartree–Fock. La energía de repulsión media sufrida por el electrón  $i$ , nos vendrá dada por el valor medio de un operador de repulsión distinto del  $G_i$  que aparece en el modelo de Hartree.

$$\begin{aligned} \sum_{j \neq i}^n \langle \mathcal{A}(\psi_H) | \frac{1}{r_{ij}} | \mathcal{A}(\psi_H) \rangle &= \sqrt{n!} \sum_{j \neq i}^n \langle \mathcal{A}(\psi_H) | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_H \rangle = \\ &= \sum_{j \neq i}^n \left( \langle \psi_H | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_H \rangle - \sum_{t \in \mathfrak{S}_n} \langle t(\psi_H) | \frac{1}{r_{ij}} | \psi_H \rangle \right) = \\ &= \sum_{j \neq i}^n (\langle \phi_i^i | J_i^j | \phi_i^i \rangle - \langle \phi_i^i | K_i^j | \phi_i^i \rangle) \end{aligned} \quad (2.17)$$

donde  $\mathfrak{S}_n$  es el grupo de permutaciones de  $n$  elementos. Al final, la energía de repulsión se expresa en función de un operador  $J_i^j$ , llamado de Coulomb, y de  $K_i^j$ , llamado de Canje o de Cambio. El operador monoelectrónico,  $G_i$ , puede escribirse de la forma abreviada siguiente:

$$G_i = \sum_{j \neq i}^n (J_i^j - K_i^j) \quad (2.18)$$

y teniendo en cuenta que  $J_j^j = K_j^j$  se puede poner:

$$G_i = \sum_{j=1}^n (J_i^j - K_i^j), \quad (2.19)$$

gracias a esto la ecuación 2.14 del modelo de Hartree para cada orbital se transforma, en este modelo, en la ecuación que sigue:

$$\left[ \frac{1}{2} \Delta_i - \frac{z}{r_i} + \sum_{j=1}^n (J_i^j - K_i^j) \right] \phi_i^i = F_i \phi_i^i = \epsilon_i \phi_i^i. \quad (2.20)$$

Estas ecuaciones, que se derivan también de la condición necesaria de que la energía sea un extremo ( $\delta E = 0$ ), se conocen como ecuaciones de Hartree-Fock aunque las ecuaciones de Hartree Fock más conocidas son las que aparecen en la bibliografía como las ecuaciones de Hartree-Fock de capa cerrada en las cuales se asocian dos electrones de espín opuesto para cada orbital  $\phi_i^i = \chi_i(x_i) s_i$ , tomando la función de espín  $s_i$  del electrón  $i$  dos posibles valores,  $\alpha_i$  o  $\beta_i$ . Estos espinorbitales se suelen escribir de forma más simplificada como  $\phi_{i-1}^i = \chi_{i/2}(x_i)$  para el espín  $\alpha$  o  $\phi_i^i = \overline{\chi_{i/2}}(x_i)$  para el espín  $\beta$ .

La función de onda multielectrónica antisimétrica se puede escribir en este caso también como un determinante de Slater, pero ahora vendrá modificada su expresión que queda como:

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) &= \sum_{t \in \mathfrak{S}_n} \left( \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \cdots \psi_n(x_n) \right) = \\ &= \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_1(x_2) & \cdots & \chi_1(x_n) \\ \overline{\chi_1}(x_1) & \overline{\chi_1}(x_2) & \cdots & \overline{\chi_1}(x_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \overline{\chi_{n/2}}(x_1) & \overline{\chi_{n/2}}(x_2) & \cdots & \overline{\chi_{n/2}}(x_n) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (2.21)$$

siendo en  $\phi_i(x_j)$ ,  $i$  la variable que describe la función y  $x_j$  las coordenadas del electrón  $j$ .

En este caso el operador monoelectrónico,  $G_i$ , se escribiría de la forma siguiente:

$$G_i = \sum_{q=1}^{n/2} (2J_i^q - K_i^q) \quad (2.22)$$

y la ecuación que queda finalmente para este modelo de Hartree-Fock de capa cerrada es:

$$\left[ \frac{1}{2} \Delta_i - \frac{z}{r_i} + \sum_{q=1}^{n/2} (2J_i^q - K_i^q) \right] \phi_p^i = \epsilon_p \phi_p^i, \quad (2.23)$$

donde la  $\epsilon_p$ , es la energía del electrón  $i$  en el campo de todos los demás; esta energía es aproximadamente la energía de ionización del electrón descrito por el orbital  $\phi_p$ . Se puede ver la demostración en muchos trabajos [44], lo que se conoce como Teorema de Koopmans [45]

La energía total no sería la suma de todos los  $\epsilon_p$ , ya que la repulsión en la ecuación original era

$$\sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}}$$

y la energía valdría:

$$E = \sum_p^{n/2} \left( 2 \langle \phi_p^i | H_i^0 | \phi_p^i \rangle + \sum_q^{n/2} \langle \phi_p^i | 2J_i^q - K_i^q | \phi_p^i \rangle \right) \quad (2.24)$$

$$E = \sum_p^{n/2} \left( \langle \phi_p^i | H_i^0 | \phi_p^i \rangle + \epsilon_p \right) = \sum_p^{n/2} (\epsilon_p^0 + \epsilon_p).$$

### 2.3. Método de Hartree-Fock Roothaan

El modelo de Hartree-Fock solo pudo aplicarse al estudio de los átomos, ya que haciendo la aproximación de campo central, la parte angular de los orbitales eran armónicos esféricos y solo había que resolver unas ecuaciones de una sola variable. Para extender este método a las moléculas, Roothaan [44], en 1951, propuso desarrollar los orbitales en términos de funciones de base.

Este método había sido utilizado anteriormente por Coulson [46] al estudiar la molécula de  $H_2$ , y solo más tarde, fue sistematizado por Roothaan y por Hall [47].

En este método, los orbitales moleculares son combinaciones de funciones de base de la forma:

$$\phi_p = \sum_{k=1}^m \chi_k C_{kp} \quad (2.25)$$

que deberán ser de cuadrado sumable. Para evitar la dependencia lineal de los orbitales, el número de las funciones de base  $m$  debe ser igual o mayor al número  $n$  de los orbitales. Estas funciones de base  $\chi$  se eligen habitualmente normalizadas por sencillez, ortogonalizándolas después.

$$\langle \chi_p | \chi_q \rangle = \delta_{pq}.$$

Introduciendo la notación matricial:

$$\chi = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m)$$

$$\boldsymbol{\phi} = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m)$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} & \cdots & c_{1,n} \\ c_{2,1} & c_{2,2} & \cdots & c_{2,n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{m,1} & c_{m,2} & \cdots & c_{m,n} \end{pmatrix} = (\mathbf{C}_1 \mathbf{C}_2 \cdots \mathbf{C}_n)$$

donde  $\mathbf{C}_i$  es un vector columna de la matriz  $\mathbf{C}$  se pueden escribir las ecuaciones :

$$\phi_i = \chi \mathbf{C}_i \quad (2.26)$$

$$\phi = \chi \mathbf{C}. \quad (2.27)$$

La condición de ortonormalidad entre orbitales se escribe entonces como:

$$\langle \phi_p^i | \phi_q^i \rangle = \sum_k^m \sum_l^n c_{pk}^* \langle x_k^i | x_l^i \rangle c_{lq} = C_p^* S C_q = \delta_{pq}. \quad (2.28)$$

Si se llama  $M_{pq} = \langle x_p | M | x_q \rangle$  a los elementos de la matriz  $\mathbf{M}$  y definiendo las matrices siguientes:

$$\langle \phi_p^i | H_i^0 | \phi_p^i \rangle = C_p^* \mathbf{H}^0 C_p \quad (2.29)$$

$$\langle \phi_p^i | J_i^q | \phi_p^i \rangle = C_p^* \mathbf{J}^q C_p$$

$$\langle \phi_p^i | K_i^q | \phi_p^i \rangle = C_p^* \mathbf{K}^q C_p$$

la expresión de la energía queda:

$$E = \sum_p^{n/2} 2 \mathbf{C}_p^* \mathbf{H} \mathbf{C}_p + \sum_q^{n/2} \mathbf{C}_p^* (2 \mathbf{J}^q - \mathbf{K}^q) \mathbf{C}_p$$

A partir de esta expresión de la energía, y aplicando el método variacional, se llega a las ecuaciones de Hartree-Fock

$$\left[ \mathbf{H} + \sum_q^{n/2} (2 \mathbf{J}^q - \mathbf{K}^q) \right] \mathbf{C}_p = \sum_q^{n/2} \mathbf{S} \mathbf{C}_q \epsilon_{pq}, \quad (2.30)$$

que se pueden poner como

$$\mathbf{F} \mathbf{C}_p = \sum_q^{n/2} \mathbf{S} \mathbf{C}_q \epsilon_{pq}, \quad (2.31)$$

haciendo un cambio de base que diagonalice esta matriz quedará

$$\mathbf{F}\mathbf{C}_p = \epsilon\mathbf{S}\mathbf{C}_p \quad (2.32)$$

que puede ponerse en la forma

$$(\mathbf{F} - \epsilon\mathbf{S})\mathbf{C} = \mathbf{0}. \quad (2.33)$$

Esta expresión es una ecuación típica de valores propios y vectores propios que solo tendrá una solución distinta de la trivial si el determinante de la matriz es nulo

$$|\mathbf{F} - \epsilon\mathbf{S}| = 0 \quad (2.34)$$

Las raíces de esta ecuación nos darán los  $m$  valores de  $\epsilon$  a los que corresponden  $m$  vectores, siendo los  $n$  primeros los vectores ocupados, y los siguientes los virtuales. Hay que resaltar que tiene que cumplirse que  $m > \frac{n}{2}$  pues, en caso contrario, no habría proceso iterativo. Dado que la expansión en la base es limitada, este método es una aproximación al esquema de Hartree-Fock, y además, tendrá una gran importancia la base elegida.

Todo este proceso es iterativo, partiendo de unos coeficientes de orbitales moleculares; a partir de ellos se construye el operador de Fock; después se diagonaliza la representación de este operador en las funciones de base y así se obtienen unos coeficientes mejorados. El proceso se detendrá cuando la diferencia de las energías de los orbitales de una iteración a la anterior es muy pequeña. Existen métodos más exigentes donde se exige la convergencia en los propios orbitales.

## 2.4. Correlación electrónica

En el modelo de Hartree-Fock cada partícula viene descrita por un espín-orbital  $\phi_i(x_j)$  cuya forma depende del movimiento promedio de las demás partículas. La función de onda correspondiente no tiene en cuenta correctamente el movimiento real de los electrones, que se evitan los unos a los otros mientras son atraídos por los núcleos. Para hacer una teoría correcta habría que tener en cuenta esa “correlación” entre los movimientos individuales de los electrones. Se conoce normalmente como “correlación electrónica” el hecho de considerar con más detalle los movimientos electrónicos. Aunque la diferencia entre la energía Hartree-Fock y los valores experimentales para la energía total puede llegar a ser tan pequeña como el uno por ciento, sin embargo, la descripción de los enlaces, y sobre todo la calidad de la función de onda para describir otras magnitudes físicas, puede ser mucho mayor.

La clasificación de los tipos de correlación se suele hacer gracias al método de interacción de configuraciones. En los átomos se habla de:

- Correlación de carga: que tiene en cuenta el efecto de apantallamiento de un electrón sobre los demás.
- Correlación radial: que tiene en cuenta el efecto de repulsión entre dos distribuciones electrónicas esféricas, mientras una se acerca al núcleo la otra se aleja.
- Correlación angular: que tiene en cuenta el efecto de repulsión entre dos distribuciones electrónicas contenidas en un ángulo sólido infinitesimal mientras que una está cerca del núcleo la otra se encontrará al lado opuesto.

En la molécula de hidrógeno también se pueden clasificar en tres tipos si se olvida la correlación de carga:

- Correlación radial que tiene en cuenta la repulsión entre dos distribuciones electrónicas elipsoidales (mientras una se acerca a los núcleos la otra se aleja)
- Correlación angular que tiene en cuenta la repulsión entre dos distribuciones electrónicas contenidas en un ángulo sólido infinitesimal
- Correlación izquierda-derecha que tiene en cuenta la tendencia a estar asociado cada electrón a un núcleo diferente [48].

En los sistemas polielectrónicos se distinguen también dos clases de correlaciones:

- La correlación “intra-shell” o de pares, que tiene lugar entre los electrones, donde en la aproximación de HF capa cerrada vendrán descritos por el mismo orbital.
- La correlación “inter-shell” entre los demás electrones.

Por último, se habla también de correlación estática y dinámica.

### Hueco de Coulomb y hueco de Fermi

La principal dificultad para resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de más de un electrón, se debe al término de interacción bielectrónica  $e^2/r_{ij}$ . Debido a este potencial coulombiano,  $e^2/r_{ij}$ , cada electrón estará rodeado por un hueco, hueco de Coulomb, respecto a los demás electrones, siendo independiente del espín. En el caso de electrones con el mismo espín, la tendencia a la repulsión se conoce como correlación de espín. En este caso, el hueco creado por un electrón frente al resto de electrones con el mismo espín, se conoce como hueco de Fermi.

En el caso del modelo de Hartree, al sustituir el operador bielectrónico por la suma de operadores monoelectrónicos, no se tendrá en cuenta el efecto del hueco de Coulomb de cada electrón. En el caso del modelo de HF se tiene en cuenta una cierta correlación entre los movimientos de los electrones con el mismo espín debido a la imposición de que la función de onda sea antisimétrica. Esta función

de onda impone la necesidad de no coincidir dos electrones descritos por el mismo espín-orbital, es decir, tiene en cuenta el hueco de Fermi.

El error de correlación se puede definir con respecto al modelo de Hartree, pero normalmente se define con respecto a la aproximación de HF de capa cerrada. Según Löwdin [49], se define la energía de correlación como la diferencia entre la energía “exacta” y la energía de HF. Su definición es: la energía de correlación para un cierto estado con un hamiltoniano especificado, es la diferencia entre el autovalor exacto del hamiltoniano y su valor esperado, en la aproximación HF para ese estado.

Esta energía “exacta” no coincidiría con la energía experimental, dado que se desprecian: a) los efectos relativistas, b) varios tipos de interacciones de tipo magnético, y c) el movimiento de los núcleos. La expresión de la energía de correlación quedará de la forma siguiente:

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF} \quad (2.35)$$

Para átomos ligeros, la corrección relativista puede ser muy importante. Según Fröman [50], en los átomos con un número atómico ( $Z$ ) hasta “10”, los efectos de correlación electrónica son mayores que las correcciones relativistas. Para los átomos con  $Z$  entre 10 y 36 son comparables y a partir de  $Z > 36$ , los efectos relativistas son predominantes.

## Métodos que introducen la correlación electrónica

Los métodos que introducen la correlación electrónica son los que van más allá del modelo de HF, el cual solo tiene en cuenta una parte de la correlación debido a la antisimetría de la función conocida como determinante de Slater.

Los primeros trabajos que estudiaron la correlación fueron realizados por Hylleraas en 1928 y 1929 [51, 52]. En el primero se introduce el método de interacción de configuraciones y en el segundo el de funciones de onda correladas y el DODS (“different orbital for different spin”), hoy también conocidos como método de capa desdoblada. A partir de estos trabajos, han surgido muchos métodos que tienen en cuenta parte de la correlación electrónica. Además de estos tres métodos y sus variantes, existen otros modelos como el del plasma (aplicable sobre todo para modelos con alta movilidad) construido para metales. Otro modelo muy utilizado es el de orbitales localizados. Otra forma de introducir correlaciones es con la teoría de perturbaciones desarrollada por Brueckner [53] y Goldstone [54]. Las primeras aplicaciones fueron hechas en los estudios de la estructura nuclear, aunque también se aplica a sistemas atómicos. Se citan a continuación los tres métodos más utilizados en la actualidad que introducen correlación electrónica: Configuración de interacciones, teoría de perturbaciones de Möller-Pleset y los modelos de clusters acoplados.

### 2.4.1. Interacción de configuraciones

El método de interacción de configuraciones está basado en una propiedad bien conocida del álgebra: si tenemos un conjunto completo de funciones monoeléctricas  $\{\phi_k(x)\}$ , toda función  $\psi(x)$  se puede expresar como combinación lineal de ellas:

$$\psi(x) = \sum_{k=1}^{\infty} C_k \phi_k(x). \quad (2.36)$$

Si se considera una función de dos partículas,  $\psi(x_1, x_2)$ , y tomamos  $x_2$  como parámetro fijo, podemos expresar  $\psi(x_1, x_2)$  como combinación lineal de  $(\phi_k(x_1))$  con unos coeficientes,  $C_k(x_2)$ , que son funciones de  $x_2$  y que se pueden desarrollar como combinaciones lineales de  $\phi_k(x_2)$ , es decir:

$$\psi(x_1, x_2) = \sum_{k=1}^{\infty} C_k(x_2) \phi_k(x_1) = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} C_{kl} \phi_k(x_1) \phi_l(x_2) \quad (2.37)$$

si se generaliza para una función que depende de N electrones queda entonces:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_{k_1=1}^{\infty} \sum_{k_2=1}^{\infty} \dots \sum_{k_N=1}^{\infty} C_{k_1, k_2, \dots, k_N} \phi_{k_1}(x_1) \phi_{k_2}(x_2) \dots \phi_{k_N}(x_N) \quad (2.38)$$

Para que esta función  $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$  sea antisimétrica, se debe de aplicar a ambos lados de la igualdad el operador

$$\mathcal{A} = (N!)^{-1} \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} P(\sigma) \sigma \quad (2.39)$$

siendo  $\sigma$  una sustitución del grupo simétrico  $\mathfrak{S}_n$  quedando finalmente:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)) = \\ (N!)^{-1} \sum_{k_1=1}^{\infty} \sum_{k_2=1}^{\infty} \dots \sum_{k_N=1}^{\infty} C_{k_1, k_2, \dots, k_N} \sum_{\sigma \in \mathfrak{S}_n} P(\sigma) \sigma \left( \phi_{k_1}(x_1) \phi_{k_2}(x_2) \dots \phi_{k_N}(x_N) \right) \end{aligned} \quad (2.40)$$

Dicha función se puede también escribir de forma habitual como una combinación de determinantes de Slater

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)) = \\ (N!)^{-1} \sum_{k_1=1}^{\infty} \sum_{k_2=1}^{\infty} \dots \sum_{k_N=1}^{\infty} C_{k_1, k_2, \dots, k_N} \left| \phi_{k_1}(x_1) \phi_{k_2}(x_2) \dots \phi_{k_N}(x_N) \right| = \end{aligned}$$



$$= \sum_{k_1=1}^{\infty} \sum_{k_2 > k_1, k_2=2}^{\infty} \cdots \sum_{k_N > k_{N-1}, K_N=N}^{\infty} C_{k_1, k_2, \dots, k_N} \left| \phi_{k_1}(x_1) \phi_{k_2}(x_2) \cdots \phi_{k_N}(x_N) \right| \quad (2.41)$$

Esta última expresión es la forma analítica del teorema básico del método de interacción de configuraciones que, siguiendo a Löwdin [55], se puede expresar como:

“Cualquier función de onda normalizable antisimétrica se puede expresar como la suma de una serie de determinantes de Slater contruidos a partir de un conjunto básico completo de funciones monoeléctricas”.

La dificultad de aplicar este método es enorme, dado que la matriz cuadrada que habría que diagonalizar para encontrar esos coeficientes sería de dimensiones infinitas. En la práctica, se trunca la base a M funciones siendo  $M > N$ , y el número de configuraciones posibles sería  $(M^*N)$ , por ello es importante que M sea tan pequeño como se pueda lo que dependerá de lo convergente que sea la expansión.

Se conocen como monoexcitaciones los determinantes de Slater donde se ha introducido una excitación, biexcitaciones cuando se introducen dos, y así sucesivamente. Normalmente, muchos de los cálculos no van más allá de unas pocas excitaciones. Cuando se introducen las monoexcitaciones y las excitaciones dobles se denomina CISD.

El procedimiento CI calcula los orbitales autoconsistentes ocupados y virtuales a partir de las funciones de base, y entonces, se utilizan dichos orbitales para formar las funciones de estado de la configuración. La velocidad de convergencia de este procedimiento es muy lenta y se debe de incluir un número muy elevado de determinantes de Slater para obtener resultados precisos [56]. En realidad, no hay necesidad de utilizar los orbitales moleculares HF en un cálculo CI. Cualquier conjunto de orbitales moleculares calculados a partir de una base se podrían llevar a cabo para realizar un cálculo CI. Por otra parte, escogiendo adecuadamente los orbitales moleculares, se podría llegar a una convergencia más rápida a la verdadera función de onda que los que se obtienen a partir de los orbitales de HF. Dos aproximaciones que utilizan esta idea son los métodos de “ Self Consistent Field ” (SCF) multiconfiguracional y el método de orbitales naturales.

En el método de SCF multiconfiguracional (MCSCF), la función de onda molecular se escribe como una combinación lineal de orbitales  $\Phi_i$ , y se varían, no solo los coeficientes del desarrollo  $c_i$  en la expresión  $\psi = \sum_i c_i \Phi_i$ , sino también las formas de los orbitales moleculares. Optimizando los orbitales se puede obtener buenos resultados incluyendo relativamente pocas funciones. El tipo de método MCSCF más utilizado es el método SCF de espacio activo completo (CASSCF) [57]. En este método, se dividen los orbitales en activos e inactivos. Siendo los **inactivos** doblemente ocupados en todas las funciones SCF. Los electrones que no están en los orbitales inactivos se denominan electrones **activos**.

La función de onda se escribe como una combinación lineal de todas las SCF que se pueden formar distribuyendo los electrones activos en los orbitales activos en todas las formas posibles teniendo el mismo espín y la misma simetría que el estado que se estudia. Una elección razonable es tomar como orbitales activos aquellos orbitales moleculares que derivan de los orbitales de valencia.

Un método ampliamente utilizado, que combina el MCSCF y los métodos CI convencionales, es el método CI multirreferencial (MRCI). En el método CI habitual se parte de la función de onda que se denomina función de referencia, y posteriormente, se mueven los electrones de los orbitales ocupados de  $\phi_i$  a los orbitales SCF virtuales para producir las configuraciones y se escribe la función de onda como combinación lineal de estas configuraciones obteniéndose, en el proceso de minimización, los coeficientes. Aunque la función HF da una representación buena en la región del equilibrio, no ocurre lo mismo con las zonas disociativas ya que no describe, en general, el comportamiento disociativo adecuado. En el método de MRCI se efectúa un cálculo MCSCF para producir una función de onda que es combinación lineal de varias configuraciones con orbitales optimizados y que tendrán el comportamiento adecuado para todas las configuraciones nucleares. A partir de aquí, se mueven los electrones fuera de los orbitales ocupados de las configuraciones de referencia a orbitales virtuales para producir otras configuraciones excitadas, y se realiza un cálculo CI para encontrar los coeficientes. Las funciones CASSCF se utilizan a menudo como punto de partida para cálculos MRCI.

## 2.4.2. Möller-Pleset

En 1934, Möller y Pleset propusieron un tratamiento de perturbaciones de átomos y moléculas en el que la función de onda sin perturbar era la función de onda HF [58]. Hasta 1975 no comenzaron las aplicaciones moleculares con la teoría de perturbaciones y se hizo con el trabajo de Pople, Bartlett y colaboradores [59].

La teoría de perturbaciones comienza dividiendo el hamiltoniano en 2 partes [60]:

$$H = H_0 + \lambda W \quad (2.42)$$

Donde  $H_0$  es resoluble exactamente y  $\lambda W$  es una perturbación de  $H_0$  que se supone pequeña en comparación con  $H_0$ , y por ello, la función de onda y la energía se pueden expresar como una serie de potencias en el parámetro  $\lambda$ .

$$\begin{aligned} \psi &= \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (2.43)$$

La función de onda perturbada y la energía se sustituyen en la ecuación de Schrödinger:

$$(H_0 + \lambda W)(\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \dots) \quad (2.44)$$

Después de expandir los productos, se igualan los coeficientes de cada lado de la ecuación para cada potencia de  $\lambda$  llevando una serie de relaciones que representan sucesivamente los diferentes órdenes de perturbación. Los 3 primeros serían los correspondientes a las potencias 0,1 y 2 de  $\lambda$ .

$$(H_0 - E^{(0)})\psi^{(0)} = 0$$

$$(H_0 - E^{(0)})\psi^{(1)} = (E^{(1)} - W)\psi^{(0)}$$

$$(H_0 - E^{(0)})\psi^{(2)} = (E^{(1)} - W)\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)} \quad (2.45)$$

Esta es la teoría general de perturbaciones. En el caso particular de la teoría de Möller-Plesset:  $H_0$  se define como la suma de los operadores de Fock monoelectrónicos:

$$H_0 = \sum_i F^i \quad (2.46)$$

La perturbación  $W$  será la diferencia entre el hamiltoniano electrónico molecular y  $H_0$ , siendo la diferencia entre las repulsiones electrónicas verdaderas y el potencial interelectrónico de HF (el cual es un potencial promedio). El determinante de HF y todos los determinantes con sustituciones (mono, doble...) son autofunciones, en nuestro caso, de  $H_0$ . Así

$$H_0\psi_s = E_s\psi_s \quad (2.47)$$

para todos los determinantes con excitaciones. Si en las ecuaciones anteriores se multiplica por la izquierda por  $\langle\psi^{(0)}|$  en el caso de la primera ecuación (no perturbado) queda:

$$\langle\psi^{(0)}|(H_0 - E^{(0)})|\psi^{(0)}\rangle = 0 \quad (2.48)$$

y entonces quedará

$$\langle\psi^{(0)}|H_0|\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} \quad (2.49)$$

ya que las funciones son ortonormales.

Dado que  $H_0$  es la suma de los operadores de Fock, entonces  $E^0$  es la suma de las energías de los orbitales.

$$E^{(0)} = \langle\psi^{(0)}|H_0|\psi^{(0)}\rangle = \sum_i \epsilon_i \quad (2.50)$$

siendo  $\epsilon_i$  las energías de cada orbital.

La expresión de  $E^{(1)}$  se puede conseguir multiplicando la segunda ecuación por  $\langle \psi^{(0)} |$  y entonces quedará:

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(0)} | (H_0 - E^{(0)}) | \psi^{(1)} \rangle &= \langle \psi^{(0)} | (E^{(1)} - W) | \psi^{(0)} \rangle \rightarrow \\ \langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(1)} \rangle - E^{(0)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle &= E^{(1)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle - \langle \psi^{(0)} | W | \psi^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (2.51)$$

y queda finalmente:

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | W | \psi^{(0)} \rangle \quad (2.52)$$

Añadiendo  $E^{(0)}$  y  $E^{(1)}$ , se encuentra la energía de Hartree-Fock, ya que  $H_0 + W$  es el hamiltoniano total.

$$E^{HF} = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (2.53)$$

De la tercera relación, haciendo algo similar se obtiene:

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(0)} | (H_0 - E^{(0)}) | \psi^{(2)} \rangle &= \langle \psi^{(0)} | (E^{(1)} - W) | \psi^{(1)} \rangle + E^{(2)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle \rightarrow \\ E^{(2)} &= \langle \psi^{(0)} | (W - E^{(1)}) | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | W | \psi^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (2.54)$$

Dado que necesitamos conocer  $\psi^{(1)}$  antes de poder hallar  $E^{(2)}$ , se puede obtener formando una combinación lineal de funciones de onda sustituidas y determinando los coeficientes.

$$\psi^{(1)} = \sum_s a_s \psi_s \quad (2.55)$$

y además

$$H_0 \psi_s = E_s \psi_s \quad (2.56)$$

Si volvemos a la segunda de las ecuaciones de 2.45, se puede encontrar los coeficientes para  $\psi^{(1)}$

$$(H_0 - E^{(0)}) \sum_s a_s \psi_s = (E^{(1)} - W) \psi^{(0)} \quad (2.57)$$

Si se hace el producto escalar de la ecuación anterior con una función arbitraria  $\psi_t$  y se resuelve para  $a_t$ , queda entonces:

$$\begin{aligned} \langle \psi_t | (H_0 - E^{(0)}) | \sum_s a_s \psi_s \rangle &= \langle \psi_t | (E^{(1)} - W) | \psi^{(0)} \rangle \rightarrow \\ \sum_s a_s \langle \psi_t | (H_0 - E^{(0)}) | \psi_s \rangle &= E^{(1)} \langle \psi_t | \psi^{(0)} \rangle - \langle \psi_t | W | \psi^{(0)} \rangle \rightarrow \\ \sum_s a_s \left( \langle \psi_t | H_0 | \psi_s \rangle - \langle \psi_t | E^{(0)} | \psi_s \rangle \right) &= E^{(1)} \langle \psi_t | \psi^{(0)} \rangle - \langle \psi_t | W | \psi^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (2.58)$$

Dado que la última parte de la izquierda será no nulo solo si  $s=t$ , queda entonces:

$$a_t(E_t - E^{(0)}) = -\langle \psi_t | W | \psi^{(0)} \rangle \rightarrow$$

$$a_t = \frac{\langle \psi_t | W | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \quad (2.59)$$

El valor de este coeficiente indica que las sustituciones que sean próximas en energía al estado fundamental producen mayores contribuciones a la perturbación.

La expresión final para  $\psi^{(1)}$  queda:

$$\psi^{(1)} = \sum_t \left( \frac{\langle \psi_t | W | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \right) \psi_t \quad (2.60)$$

Regresando a la expresión para  $E^{(2)}$  queda:

$$E^{(2)} = \langle \psi^{(0)} | W | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | W | \sum_t a_t \psi_t \rangle = \sum_t a_t \langle \psi^{(0)} | W | \psi_t \rangle =$$

$$\sum_t \frac{\langle \psi^{(0)} | W | \psi_t \rangle \langle \psi_t | W | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} = - \sum_{t \neq 0} \frac{|\langle \psi^{(0)} | W | \psi_t \rangle|^2}{E_t - E^{(0)}} \quad (2.61)$$

Las funciones sin perturbar son todos los posibles determinantes de Slater formados a partir de  $n$  diferentes espín orbitales. Si se llaman por  $i, j, k, l, \dots$  los espín orbitales ocupados de la función HF del estado fundamental  $\phi_0$ , y por  $a, b, c, d, \dots$  los espín orbitales desocupados virtuales, cada función de onda sin perturbar se puede clasificar por el número de espín orbitales virtuales que contienen llamándole, a este número, nivel de excitación. Por ejemplo  $\phi_i^a$  es el determinante monoexcitado que difiere de  $\phi_0$  solamente en la sustitución de  $u_i$  por el espín orbital virtual  $u_a$ . Si se sigue así,  $\phi_{ij}^{ab}$  sería el determinante doblemente excitado y así sucesivamente. Se puede ver gracias al teorema de Brillouin y a las reglas de Condon Slater [56] que solo será necesario considerar las excitaciones dobles.

Si se toma la energía molecular como  $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E^{(2)}$  se obtiene el cálculo llamado MP2 o MBPT(2) donde el número 2 indica la inclusión de la corrección de energía hasta segundo orden.

Se puede ver que tanto el numerador como el denominador son expresiones positivas. El valor de  $> E^{(2)}$ , la primera perturbación de la energía de HF siempre será negativa aunque puede estar por debajo del “exacto” ya que no es un método variacional, y así, las correcciones de otros órdenes podrían ser positivas. Para desarrollar los términos de 3° y 4° orden se hacen siguiendo un camino parecido, aunque el método es más elaborado [61].

Para iniciar un cálculo de correlación electrónica MP se elige una base y se realiza un cálculo HF para obtener  $\phi_0$ , y la energía de HF, y los orbitales virtuales. Entonces se evalúa  $E^{(2)}$  (o correcciones más elevadas). En este tipo de cálculos se obtendrán dos tipos de errores: uno por el truncamiento de la base, ya que no será infinita, y el otro debido al nivel de perturbación Moller-Plesset.

Los cálculos MP son mucho más rápidos que los cálculos CI y se suelen realizar a nivel de MP2 y MP4. La experiencia indica que en la mayor parte de los cálculos de correlación electrónica, el error de truncamiento de la base es mayor que el error debido al truncamiento del tratamiento de correlación. Otra limitación de los cálculos de MP, es que trabajan muy bien cerca de la geometría de equilibrio pero no trabajan tan bien lejos de dicha geometría. Además, tiene este tipo de cálculos una tercera limitación, y es que dichos cálculos no son generalmente aplicables a estados excitados.

Debido a estas limitaciones, los cálculos MP no han convertido en obsoletos a los cálculos CI, utilizando ampliamente los cálculos CI multirreferenciales para estados excitados y para geometrías lejos del equilibrio.

El método MP aplica la teoría de perturbaciones a una función de onda de orden 0 (función de referencia) que es un determinante de Slater, pero también se podría comenzar con una función de onda de orden cero más elaborada y aplicar la teoría de perturbaciones y obtener una teoría de MP generalizada. Esta es la idea del método CASPT2.

### 2.4.3. Cluster Acoplados

Este método fue introducido en torno a 1958 en física nuclear por Coester y Kümmel. Posteriormente, fue desarrollado por varios autores como Cizek y Paldus [62, 63], Sinanoglu y Nesbet en 1960, y por Pople y col. y Barlett en 1970 para cálculos electrónicos moleculares [64, 65, 66].

La ecuación fundamental de la teoría de Cluster acoplados (Coupled Cluster (CC)) es

$$\psi = e^{\hat{T}} \phi_0 \quad (2.62)$$

siendo  $\psi$  la función de onda electrónica molecular exacta no relativista del estado fundamental y  $\phi_0$  la función de onda de Hartree Fock (HF) del estado fundamental normalizado. Asimismo, el operador  $e^{\hat{T}}$  se define mediante un desarrollo de una serie de Taylor.

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (2.63)$$

siendo el operador de cluster  $\hat{T}$  lo siguiente

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots + \hat{T}_n \quad (2.64)$$

siendo  $n$  el número de electrones de la molécula,  $\hat{T}_1$  el operador de excitación de una partícula, y  $\hat{T}_2$  el operador de excitación de dos partículas que se definen como:

$$\begin{aligned} \hat{T}_1 \phi_0 &= \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \phi_i^a \\ \hat{T}_2 \phi_0 &= \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (2.65)$$

siendo  $\phi_i^a$  un determinante de Slater monoexcitado con el espínorbital ocupado,  $u_i$ , sustituido por el espínorbital virtual,  $u_a$ , y  $t_i^a$  un coeficiente numérico cuyo valor depende de  $i$  y de  $a$ . El operador  $\hat{T}_1$  convierte el determinante de Slater

$$|u_1 \cdots u_n| = \phi_0$$

en una combinación lineal de todos los determinantes de Slater monoexcitados.  $\phi_{ij}^{ab}$  será un determinante de Slater con los espínorbitales ocupados,  $u_i$  y  $u_j$ , reemplazados por los espínorbitales virtuales,  $u_a$  y  $u_b$ , respectivamente.  $t_{ij}^{ab}$  es un coeficiente numérico cuyo valor depende de  $i, j, a$  y  $b$ . Definiciones similares son las de  $\hat{T}^2$ ,  $\hat{T}^3$  y  $\hat{T}^k$  siendo el límite  $\hat{T}^n$  ya que solo se pueden excitar  $n$  electrones. Cuando se aplican las diferentes potencias del operador  $\hat{T}$  van a aparecer nuevos determinantes de Slater con más espínorbitales virtuales, por ejemplo  $\hat{T}_1^2 \phi_0 \equiv \hat{T}_1(\hat{T}_1 \phi_0)$  contiene solamente determinantes de Slater doblemente excitados y  $\hat{T}_2^2 \phi_0$  contiene solamente determinantes cuádruplemente excitados. Por otra parte, cuando  $\hat{T}_1$  opera sobre un determinante con todos los espínorbitales virtuales, el resultado es cero. El efecto del operador  $e^{\hat{T}}$  es expresar la función de onda como una combinación lineal de determinantes de Slater que incluyen  $\phi_0$  y todas las posibles excitaciones de los electrones desde los espínorbitales ocupados a los espínorbitales virtuales.

Un cálculo full CI también expresa  $\psi$  como una combinación lineal incluyendo todas las posibles excitaciones. La mezcla en la función de onda de determinantes de Slater con electrones excitados de espín orbitales ocupados a virtuales permite que los electrones vayan de uno a otro y, por tanto, proporciona correlación electrónica. El objetivo de un cálculo CC es obtener los coeficientes  $t_i^a, t_{ij}^{ab}, t_{ijk}^{abc} \dots$  para todo  $i, j, k \dots$  y todo  $a, b, c \dots$  una vez conocidos los coeficientes se conoce la función de onda.

En el método de CC se aplican dos aproximaciones:

- la base utilizada es finita y por ello solo tendremos un número finito de orbitales virtuales para utilizar en la formación de los determinantes excitados. Tendremos por ello, un error de truncamiento de la base.
- Además, no se incluirán todos los operadores  $\hat{T}_1, \hat{T}_2 \dots \hat{T}_n$  sino que se incluirán solamente algunos de los operadores.

Se ha demostrado que la contribución más importante a  $\hat{T}$  es la que aporta  $\hat{T}_2$ . Si se incluye solo  $\hat{T}_2$  se obtiene el método de cluster acoplados dobles (CCD).

$$\psi_{CCD} = e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \quad (2.66)$$

siendo  $e^{\hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots$ . La  $\psi$  en el método CCD contendrá determinantes con substituciones dobles, cuádruples, séxtuples y así sucesivamente.

El siguiente paso para mejorarlo es considerar también  $\hat{T}_1$  tomando  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$  en  $e^{\hat{T}}$  dado el cálculo simples y dobles CC (CCSD). Con  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$  será el método simples, dobles y triples CC (CCSDT). Este último permite obtener datos precisos de energía de correlación pero solo será posible para moléculas pequeñas. Una aproximación de CCSDT es CCSD(T) donde se introducen las correcciones triples de forma perturbativa. El CCSD(T) permite obtener geometrías moleculares y frecuencias vibracionales muy precisas y energías también muy precisas.

## 2.5. Tipos de funciones de bases

Todos los programas que se han utilizado para hallar funciones de onda y energías dentro de diversos modelos, se han realizado en el esquema del método de expansión de Roothaan que se ha presentado anteriormente. En este método, cada orbital viene expresado como una combinación lineal de  $m$  funciones de base.

$$\phi_j = \sum_{i=1}^m c_{ij} \chi_i \quad (2.67)$$

Si el número de estas funciones fuese infinito, hallaríamos la solución correcta del problema considerado. Pero como solo utilizaremos un número finito de funciones de base, la solución que se encuentra es solo aproximada, siendo importante elegir las funciones de base óptimas. Aunque históricamente varios tipos de funciones de base han sido utilizados (como los orbitales hidrogenoideos), hoy se utilizan fundamentalmente dos tipos: los orbitales tipo Slater (STO) y los de tipo Gauss (GTO).

### Funciones de tipo Slater

Estas funciones de base son mucho mejores que las otras citadas ya que con un menor número de funciones de base nos permite acercarnos a la solución “exacta”.



Sin embargo, su utilización tiene grandes problemas debido a la complejidad del cálculo de las integrales en el caso de moléculas poliatómicas. Aunque resultados muy prometedores se han obtenido al mejorar los programas de cálculos de las integrales con orbitales de Slater (ver como ejemplo los trabajos de J. Fernández-Rico y su grupo de la UAM). La expresión general de los orbitales de Slater normalizados es:

$$X_{n,l,m}^a = \frac{(2a)^{n+\frac{1}{2}}}{(2n!)^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-ar} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.68)$$

donde  $a$  es el exponente de Slater,  $n$ ,  $l$ ,  $m$  son los números cuánticos habituales, y  $Y_l^m(\theta, \phi)$  son los armónicos esféricos. Esta función vendrá centrada en el origen de coordenadas  $r$ ,  $\theta$  y  $\phi$ .

Estas funciones de base fueron utilizadas por Roothaan y Bagus [67], para desarrollar los orbitales atómicos dentro de la aproximación HF-Roothaan. Estas bases se denominan simple  $z$  ( $1\zeta$ ) cuando en ellas hay un STO en cada una de las subcapas atómicas ( $1s, 2s, 2p$ ). También se las llama bases mínimas. Cuando se utilizan dos STO por subcapa atómica se tienen las bases doble  $z$  ( $2\zeta$ ) y en general las bases extendidas son de tipo  $mz$  ( $m\zeta$ ).

### Funciones de tipo Gaussiana

Estas bases fueron introducidas por Boys [68] y exhiben un conjunto de propiedades que las hacen muy apropiadas para los cálculos moleculares. El producto de dos funciones GTO centradas en dos puntos del espacio diferentes ( $A, B$ ) se pueden reducir, en general, a una combinación lineal de GTO centradas en un punto del espacio  $C$  que pertenece al segmento  $\overline{AB}$ . Así pues, el cálculo de los orbitales moleculares que involucra a 3 y 4 centros, siempre se pueden reducir al cálculo de orbitales moleculares de solo dos centros siendo así mucho más rápida para los cálculos. Esta propiedad de las GTOs las han convertido en las funciones de base predilectas. En nuestro trabajo, utilizaremos este tipo de funciones de base. Las GTOs ofrecen una serie de dificultades ya que no describen bien las regiones próximas al núcleo ( $r \rightarrow 0$ ) ni para grandes distancias ( $r \rightarrow \infty$ ). Otra desventaja de las funciones GTOs, es que el número de funciones de base a utilizar, para lograr resultados de calidad semejante, es mucho mayor que si se utiliza las funciones tipo Slater.

Existen dos tipos de GTOs dependiendo del sistema de coordenadas que se utilicen:

- GTO esféricas ( $r, \theta, \phi$ )
- GTO cartesianas ( $x, y, z$ )

Las primeras son adecuadas para los cálculos atómicos, que poseen simetría esférica, y las segundas en cálculos moleculares. Las expresiones de estas últimas (utilizadas en nuestro trabajo) son:

$$X_{plmn}(x, y, z) = N(l, \alpha_p)N(m, \alpha_p)N(n, \alpha_p)x^l y^m z^n e^{-\alpha_p r^2} \quad (2.69)$$

$$N(k, \alpha) = [(2k - 1)!!]^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \alpha^{\frac{2k+1}{4}},$$

siendo  $k = l, m, n$ . Dependiendo del valor que tome la suma  $l + m + n$  (0, 1, 2, ...), se puede hablar de GTO cartesianos de tipo s, p, d, ...

### Contracción de funciones GTO

Para realizar un cálculo molecular se necesita primero evaluar todas las integrales necesarias, y después contruir y diagonalizar la matriz de Fock. Esto dependerá del número de funciones de base utilizadas. Una estimación grosera indica que el número de integrales a calcular y la dimensión de la matriz de Fock crecen como  $m^4$  [69] siendo  $m$  el número de funciones de base. Para ello, la llamada contracción de funciones GTO permite llevar a cabo una reducción [70]. El proceso de contracción consiste básicamente en generar unas nuevas funciones de base contraídas a partir de combinaciones lineales adecuadas de un conjunto de funciones de base primitivas, siendo el número de funciones contraídas menor que el de primitivas. Uno de los primeros esquemas de contracción fue propuesto por Dunning [71, 72]. El número de integrales necesario en el cálculo molecular utilizando tanto la base de funciones primitivas como la base de funciones contraídas es el mismo, sin embargo, las dimensiones de la matriz de Fock se ven reducidas. Esta simplificación supone una gran reducción en el tiempo de cálculo, así como un ahorro en el espacio necesario para almacenar las integrales.

Es importante introducir la terminología que se utiliza en química cuántica para describir los tipos de base. Se llama base mínima, la que tiene una función de base para cada orbital de capa interna y de capa de valencia de cada átomo. Una base doble Z, se obtiene reemplazando cada una de las funciones de la base mínima por dos funciones que difieren en sus exponentes orbitales. Esto mejora de forma sustancial los cálculos. En la base triple Z, se reemplaza por tres funciones de base y así sucesivamente. Una base de valencia desdoblada (SV) utiliza dos o más funciones de base para cada orbital atómico de valencia, pero solo uno para los orbitales de capa interna (*core*). Es decir, una SV es mínima para los electrones del *core* y doble Z (VDZ) o triple Z (VTZ) para los electrones de valencia.

Los orbitales atómicos se distorsionan y tienen sus centros de carga desplazados cuando los átomos forman una molécula. Para permitir esta polarización se añaden orbitales a las funciones de base con números cuánticos con  $l$  mayores que el número cuántico orbital que le correspondería. Esta sería una base polarizada. Un ejemplo sería una base doble Z con polarización (DZP) en la que se añade a una doble Z una serie de funciones 3d para cada átomo de la segunda fila y una serie de funciones 2p para los átomos de hidrógeno. Para aumentar la precisión,

se pueden añadir funciones de polarización de  $l$  elevado. Se denota como \* cuando se añade una polarización a las funciones de los átomos que van más allá de los átomos del H y He, y se denota con \*\* cuando se añaden orbitales  $p$  al hidrógeno o Helio. Es decir, 6-31G\* y 6-31G\*\* serían lo mismo que la 6-31G (d) y 6-31G(d,p) [56].

Existen varios métodos para construir conjuntos de Gaussianas contraídas. Uno de ellos es ajustar, por mínimos cuadrados, los coeficientes de la contracción para que la función contraída represente lo mejor posible a un orbital de Slater de exponente dado. El caso más común es cuando se hace el ajuste con tres Gaussianas (STO-3G). Otra forma de contraer las Gaussianas es comenzar los cálculos directamente con Gaussianas y contraerlas a posteriori.

A veces, para describir grandes distancias se introducen unas funciones llamadas difusas, cuyos exponentes son pequeños, del orden de 0,01 a 0,1, tendiendo a cero de forma lenta con la distancia. Para describir estas bases se añade un signo más en la notación para describirlo.

La base escogida deberá aproximarse al límite de base completa (CBS, *complete basis set*). Unas bases muy utilizadas, que permiten en gran medida dicha extrapolación, son las descritas por Dunning [73] consistentes en correlación (CC) ya que han sido diseñadas para el uso en métodos de cálculo que incluyen la correlación electrónica como el CI. En estas bases, las funciones que contribuyen de forma aproximada con la misma cantidad de energía de correlación se agruparán juntas. Se designarán (aug)-cc-pVnZ siendo  $n=D, T, Q, 5\dots$ ). El aug también indica, al igual que el signo más, que se incluyen funciones difusas;  $n$  será el número cardinal que representa que puede ser doble Z, triple, cuádruple, quíntuple Z y así sucesivamente. En nuestro trabajo se han empleado fundamentalmente bases desde la doble hasta la quíntuple Z. Así mismo, la  $p$  indica que estas bases introducen la polarización producida al formarse la molécula.

### Potenciales efectivos de *core*

Si se tratan átomos grandes serán necesarias muchas funciones para describir todos los electrones. Si se tiene en cuenta que muchas de las funciones de base serán para desarrollar orbitales de capa interna (los cuales cambiarán poco con la formación de la molécula), se puede utilizar la aproximación de potenciales efectivos de *core* (ECP), que reemplazará el efecto de los electrones internos. Así, se reducirá de forma importante el tiempo de cálculo sin perder precisión [74]. Los ECPs pueden sustituir a todos los orbitales internos (llamándose gran *core*) [75] o sustituir solo parte de los orbitales internos dejando a algunas capas más externas de ellos para ser tratados junto con los orbitales de valencia (lo que se denomina pequeño *core*) [76]. Además de permitir ahorrar tiempo de cálculo, simplificando el número de orbitales a tratar, los ECPs permiten también introducir efectos

relativistas que se encuentran, sobre todo, en las capas internas de los átomos pesados.

La aproximación de la utilización de los ECPs utiliza, de manera promediada, la correlación entre los electrones del núcleo y los de valencia pudiendo conducir a importantes errores. Para solucionar esto, se puede introducir un potencial de polarización del núcleo (CPP, *core polarization potential*) al hamiltoniano electrónico. Dicho método fue primero introducido por Meyer [77] y posteriormente por el grupo de Stuttgart para cálculos con ECPs [78].

Todos los cálculos realizados de estructura electrónica en este trabajo se han realizado con el paquete de programas informático MOLPRO [79, 80], utilizando pseudopotenciales del tipo **ECP<sub>n</sub>XY**, donde “n” es el número de electrones del *core* que están descritos por el pseudopotencial, “X” es para el sistema de referencia que se ha utilizado para generar el pseudopotencial (que pueden ser ión de *single-valence-electron*, (X=S) o de átomo neutro (X=M)), y donde “Y” describe el nivel de cálculo teórico de los datos de referencia, que puede ser:

- Y= HF si utiliza Hartree-Fock,
- Y= WB si utiliza métodos quasirelativistas de Wood-Boring,
- Y= DF si utiliza los métodos relativistas de Dirac-Fock.



## Capítulo 3

# Tratamiento nuclear de los sistemas moleculares

### 3.1. Superficies de Energía potencial (PES)

Dentro de la aproximación supermolecular, las energías de interacción de una supermolécula (AB), en cada configuración, viene dado como la diferencia entre la energía total del complejo y la suma de las energías de los subsistemas.

$$\delta E(AB) = E(AB) - E(A) - E(B) \quad (3.1)$$

Sin embargo, así calculada la energía de interacción, tiene un error conocido como error de superposición de la base (BSSE) que está directamente vinculado con la aproximación de Roothaan y el truncamiento de la base.

Llamando a las bases utilizadas para escribir los sistemas A, B y AB como  $[B_A]$ ,  $[B_B]$ ,  $[B_A + B_B]$ , y sabiendo, que en la aproximación de Roothaan cuanto mayor es el tamaño de una base mejor resultará la descripción del sistema considerado, así pues, los sistemas A y B vendrán mejor descritos en el cálculo molecular que en los respectivos cálculos atómicos ya que la base molecular  $[B_A + B_B]$  es más extensa que las respectivas bases atómicas,  $[B_A]$ ,  $[B_B]$ . La energía de interacción  $\delta E(AB)$  calculada a partir de la expresión anterior no será fiable siendo solo rigurosa cuando las bases,  $[B_A]$  y  $[B_B]$ , son suficientemente grandes como para que al añadir alguna otra función de base no suponga una mejora sensible de los sistemas que representa.

La forma más utilizada para corregir parcialmente el BSSE fue introducido por Boys y Bernardi [81] mediante el método de counterpoise. En éste, se recalculan los valores de  $E_A$  y  $E_B$ , utilizando en cada caso la base  $[B_A + B_B]$ . De esta forma los tres términos de la derecha en la igualdad han sido calculados con el mismo nivel de aproximación y la estimación de  $\delta E(AB)$  es más correcta.

Para representar el potencial de interacción normalmente  $\delta E$ , se suele ajustar los datos *ab initio* a una función analítica, o interpolar por métodos como la

interpolación de *splines* cúbicos [82] o métodos generalizados. En lo que sigue, se describirá estas dos posibilidades para sistemas triatómicos.

### 3.1.1. Representación de superficies de potenciales de moléculas triatómicas mediante ajuste a función analítica

En el estudio de los sistemas triatómicos se han utilizado las coordenadas de Jacobi que son el vector formado entre dos de los átomos ( $\mathbf{r}$ ) y el vector que va desde el tercer átomo al centro de masas de los otros dos ( $\mathbf{R}$ ). En el plano de la triatómica se tienen tres coordenadas:  $r$ ,  $R$  y  $\theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo formado entre los dos vectores,  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{R}$  (figura 3.1).

El primer paso para estudiar el sistema triatómico es realizar los cálculos *ab initio* para varios valores de  $r$ ,  $R$  y  $\theta$ . Posteriormente, se utiliza el método de de ajuste a una expresión analítica de esos puntos.

Existen muchas expresiones analíticas que se han utilizado para hacer estos ajustes en los sistemas triatómicos de complejos de vdW [83].

Fijando la distancia  $r$  de la molécula diatómica, se ha ajustado los puntos a una superficie bidimensional en  $R$  y  $\theta$  expresada como un desarrollo en polinomios de Legendre  $P_\lambda$  [84]:

$$V(R, \theta; r_k) = \sum_{\lambda=0}^{N_\theta-1} C_{k\lambda}(R) P_\lambda(\cos \theta), \quad k = 1 - N_r, \quad (3.2)$$

que en forma matricial quedará:

$$\begin{pmatrix} V(R, \theta_1; r_k) \\ \vdots \\ V(R, \theta_{N_\theta}; r_k) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_0(\cos \theta_1) & \vdots & P_{N_\theta-1}(\cos \theta_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ P_0(\cos \theta_{N_\theta}) & \dots & P_{N_\theta-1}(\cos \theta_{N_\theta}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{k0}(R) \\ \vdots \\ C_{kN_\theta-1}(R) \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Los coeficientes  $C_{k\lambda}(R)$  se obtienen mediante el método de colocación. En esa ecuación, para cada valor de  $R$  y  $r$ , tenemos un sistema de ecuaciones de  $N_\theta$  con  $N_\theta$  incógnitas. Para resolverlo, basta hallar la matriz inversa de los polinomios de Legendre y premultiplicarla por los valores del potencial para un  $R$  y  $r$  fijos. Repitiendo esto  $N_R$  veces, se encontrará los valores de las funciones  $C_{k\lambda}(R)$ . Esos coeficientes se ajustan utilizando el método de mínimos cuadrados a la siguiente función (llamada de *Morse-van der Waals* [85]) que incluye de 5 a 7 parámetros  $\alpha_l^{jk}$  con  $l = 0, 1, \dots, 4, 5, 6$ :

$$\begin{aligned} V(R; \theta_j; r_k) &= V_{Morse}^{jk}(R) + V_{vdW}^{jk}(R) \\ V_{Morse}^{jk}(R) &= \alpha_0^{jk} (\exp(-2\alpha_1^{jk}(R - \alpha_2^{jk})) - 2 \exp(-\alpha_1^{jk}(R - \alpha_2^{jk}))) \\ V_{vdW}^{jk}(R) &= -\frac{\alpha_3^{jk}}{R^6} - \frac{\alpha_4^{jk}}{R^8} - \frac{\alpha_5^{jk}}{R^{10}} - \frac{\alpha_6^{jk}}{R^{12}}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

Esta forma de potencial monodimensional une el *potencial de Morse* ( $V_{Morse}$ ) con los llamados *términos de van der Waals* ( $V_{vdW}$ ). El primero de ellos,  $V_{Morse}$ , describe bien la zona del pozo, pero no reproduce correctamente las interacciones de larga distancia. Esto se corrige con el uso de los términos  $V_{vdW}$  que incluyen estos efectos asociados a la dispersión de van der Waals [86].

Finalmente, para obtener una representación global de la PES se ha utilizado una interpolación de *splines* cúbicos [82] en  $r$  para los diferentes valores  $n_r$  de esta coordenada.

Esta forma funcional expresada en polinomios de Legendre facilita el cálculo analítico de las integrales angulares. Su único problema son las cuasidependencias lineales que aparecen cuando hay una gran densidad de puntos angulares.

### 3.1.2. Representación de superficies de energía Potencial mediante un método de interpolación RKHS

En el apartado anterior, se ha descrito la representación de una PES con una combinación de una función de tipo Morse para las regiones de corta distancia más una parte de vdW para las largas distancias. Se encontró, en todos los casos utilizados, que esta forma funcional representa muy bien los cálculos *ab initio* aunque las configuraciones en *forma de T* están mejor descritas que las lineales para todos los valores  $r$  estudiados [87]. Por ello, para evitar esas desviaciones parciales en la representación en los datos *ab initio*, se utilizó otro tipo de representación como es el esquema de interpolación general, basado en el método RKHS en la reproducción del espacio de Kernel Hilbert (RKHS, reproducing kernel Hilbert space) propuesto por Ho y Rabitz [88]. Siguiendo este método, la energía de interacción se escribe como sigue:

$$V(R, \theta; r_k) = \sum_{i=1}^{N_R} \sum_{j=1}^{N_\theta} v_{ij}^k q_1^{2,5}(R_i, R) q_2(y_j, y) \quad (3.5)$$

donde  $y = \cos \theta$ ,  $N_R$  y  $N_\theta$  son los números de puntos calculados *ab initio* en esas coordenadas,  $q_1^{n,m}$  y  $q_2$  son las funciones “kernel” monodimensionales para las distancias tipo  $R$  y  $\theta$  [88] respectivamente.

Las expresiones de estas funciones son:

$$q_1^{n,m}(x, x') = n^2 x_{>}^{-(m+1)} B(m+1, n) {}_2F_1(-n+1, m+1; n+m+1; \frac{x_{<}}{x_{>}}) \quad (3.6)$$

$$q_2(y, y') = \sum_l \frac{(2l+1)}{2} P_l(y) P_l(y') \quad (3.7)$$

donde,  $x_{>}$  y  $x_{<}$  son los valores mayores y menores de  $x$  y  $x'$  respectivamente. Los superíndices  $n$  y  $m$  describen el orden de la suavidad de la función y su comportamiento asintótico a grandes distancias, por ejemplo si  $m=5$ ,  $x_{>}^{m+1}$ , será  $x^{-6}$ ,



donde cuenta la principal interacción de dispersión entre un átomo del He o Ne con la molécula diatómica.  $B$  es la función beta,  ${}_2F_1$  es la función hipergeométrica de Gauss [84], y  $P_l$  es el polinomio de Legendre con diferentes valores  $l$ . Los coeficientes lineales se obtienen como las soluciones de la ecuación que describe el desarrollo de  $V(R, \theta; r_k)$  en los puntos *ab initio* calculados previamente.

## 3.2. Dinámica de sistemas triatómico

### 3.2.1. Cálculo de estados ligados

Resuelta la parte electrónica y ajustada la PES, se puede resolver ahora el movimiento de los núcleos, es decir, hallar los autovalores y autovectores de la parte nuclear del Hamiltoniano total en la ecuación de Schrödinger descrita en el capítulo anterior (ecuación 2.9).

Por otra parte, el término de potencial de un sistema molecular formado por una molécula diatómica y uno o varios átomos de gases nobles se suele expresar como una suma de dos términos. Por una parte, el potencial de la diatómica (potencial intramolecular) y por otra, el resto, que representa la interacción de los gases nobles con la molécula diatómica que es simplemente el potencial intermolecular. En todo este trabajo, la molécula diatómica estudiada es la molécula de  $I_2$ , y el potencial del complejo tiene la forma:

$$V(R, r, \theta) = V_{I_2}(r) + V_{I_2 \dots Rg}(R, r, \theta) \quad (3.8)$$

El Hamiltoniano de un agregado triatómico tendrá en principio nueve grados de libertad ( $3N=9$ ). Ya que tenemos un sistema aislado, si se separa el movimiento del centro de masas podemos eliminar 3 grados de libertad.

Expresado en coordenadas de Jacobi,  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{R}$ , el término cinético que aparece en la ecuación de Schrödinger nuclear 2.9 quedará como:

$$T_R = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{1}{2m} \nabla_r^2, \quad (3.9)$$

donde, si llamamos  $Rg$  al átomo de gas noble, y  $m_I$  a la masa del  $I$ , las masas reducidas tendrán las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{2m_I m_{Rg}}{2m_I + m_{Rg}} \\ m &= \frac{m_I}{2} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Refiriendo todo el sistema a un sistema fijo en el cuerpo (BF, *body fixed*), donde la orientación del vector,  $\mathbf{R}$ , se hace coincidir con el eje  $Z_{BF}$ , y expresando todo en estas coordenadas, se puede ver que la ecuación anterior se escribe como:

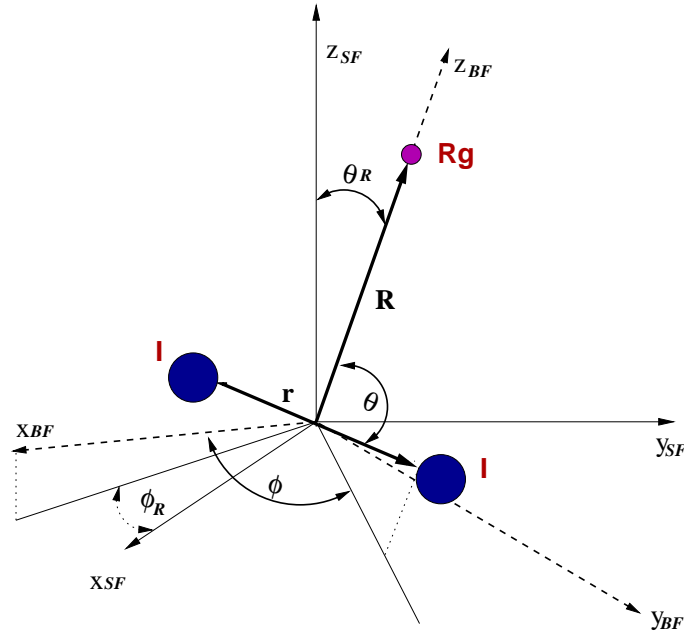


Figura 3.1: Sistemas de coordenadas BF y SF en un sistema triatómico

$$T_R = -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu R^2} - \frac{1}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\mathbf{j}^2}{2mr^2} \quad (3.11)$$

quedando para el hamiltoniano la expresión siguiente:

$$H' = -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu R^2} - \frac{1}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\mathbf{j}^2}{2mr^2} + V_{I_2}(r) + V_{I_2 \dots Rg}(R, r, \theta) \quad (3.12)$$

Si se escribe la función de onda en una forma análoga a lo que se hace en los libros de texto con los sistemas atómicos de tres dimensiones, se simplificará la expresión del hamiltoniano. Sea la función de onda

$$\psi'(\mathbf{R}, \mathbf{r})^{JM\epsilon} = \frac{\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})^{JM\epsilon}}{Rr}, \quad (3.13)$$

donde  $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  dependerá del momento angular total, de la proyección del momento angular total en el sistema fijo en el espacio (SF, *Space Fixed*) y de  $\epsilon$ , la paridad total del sistema. la aplicación del hamiltoniano anterior queda en una ecuación más sencilla

$$H\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})^{JM\epsilon} = E\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})^{JM\epsilon}, \quad (3.14)$$

donde  $H$  es

$$H = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu R^2} - \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\mathbf{j}^2}{2mr^2} + V_{I_2}(r) + V_{I_2\dots Rg}(R, r, \theta) \quad (3.15)$$

Para obtener las energías y funciones de onda de los estados ligados de un sistema triatómico se aplica el método variacional al hamiltoniano anterior. Para ello, se realiza un desarrollo de la función de onda en una base, y después, representando los diferentes términos del hamiltoniano en esa base, se diagonaliza la matriz, y con ellos, se obtienen los autovalores y autovectores de este hamiltoniano nuclear. Se puede expresar la función de onda anterior de la forma siguiente:

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})^{JM\epsilon} = \sum_{vnj\Omega} C_{vnj\Omega} \Phi_{vnj\Omega}^{JM\epsilon}(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (3.16)$$

y las  $\Phi_{vnj\Omega}^{JM\epsilon}$  se pueden a su vez desarrollar como un producto de funciones radiales y funciones angulares:

$$\Phi_{vnj\Omega}^{JM\epsilon}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi_v(r) f_n(R) W_{j\Omega}^{JM\epsilon}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}). \quad (3.17)$$

### Funciones de base radial

Las  $\chi_v(r)$  que aparecen en la ecuación anterior son las funciones propias de la molécula diatómica aislada, y se obtienen resolviendo la siguiente ecuación:

$$H_{I_2} \chi_v(r) = \left[ -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{I_2}(r) \right] \chi_v(r) = E_{I_2}(v) \chi_v(r). \quad (3.18)$$

Por otro lado, las funciones  $f_n(R)$  son las funciones de la base vibracional para la coordenada  $R$ . En los últimos años se han utilizado diferentes tipos de bases, por ejemplo, soluciones numéricas de hamiltonianos reducidos de una dimensión o varios tipos de representaciones de variable discreta (*discrete variable representation*, DVR). Cada función de la base DVR está asociada a un *punto DVR* en la coordenada que describe, y estas funciones, tienen la siguiente propiedad:

$$\langle f_i(R) | g(R) | f_j(R) \rangle = \delta_{ij} g(R_i) \quad (3.19)$$

donde  $g(R)$  es un función cualquiera de  $R$  y  $R_i$  es el punto DVR asociado a la función DVR  $f_i(R)$ .

Las funciones DVR escogidas para los cálculos en esta tesis son las propuestas por Muckerman [89] que corresponden a las autofunciones de una partícula en una caja.

$$f_n(R) = \frac{2}{\sqrt{L(N_f + 1)}} \sum_{k=1}^{N_f} \sin \frac{k\pi(R - R_0)}{L} \sin \frac{k\pi n}{N_f + 1} \quad (3.20)$$

donde  $N_f$  es el número total de puntos DVR y  $L$  es el tamaño de la caja. En el caso tratado,  $L = R_{max} - R_0$ , es el rango de valores de  $R$ . Los puntos DVR asociados a estas funciones son:

$$R_n = \frac{nL}{N_f + 1} + R_0, \quad \text{para } n = 1, \dots, N_f. \quad (3.21)$$

### Funciones de base angular

La base angular está formada por las funciones  $W_{j\Omega}^{JM\epsilon}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}})$ . Estas funciones dependen de la orientación de  $\mathbf{R}$  respecto al sistema SF,  $\hat{\mathbf{R}} = (\phi_R, \theta_R)$ , y de la de  $\mathbf{r}$  respecto al BF,  $\hat{\mathbf{r}} = (\phi, \theta)$  (ver figura 3.1).

A su vez, las  $W_{j\Omega}^{JM\epsilon}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}})$  son combinaciones lineales de las siguientes funciones  $\Theta_{j\Omega}^{JM}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}})$ :

$$\Theta_{j\Omega}^{JM}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) = \sqrt{\frac{(2J+1)}{4\pi}} D_{M\Omega}^{J*}(\phi_R, \theta_R, 0) Y_{j\Omega}(\theta, \phi) \quad (3.22)$$

donde  $\Omega$  es la componente de  $\mathbf{J}$  y  $\mathbf{j}$  sobre  $\mathbf{R}$  que coincide ya que el operador  $\mathbf{l}$  es ortogonal a  $\mathbf{R}$ . Las funciones  $Y_{j\Omega}(\theta, \phi)$  son los armónicos esféricos y  $D_{M\Omega}^{J*}(\phi_R, \theta_R, 0)$  son las matrices de rotación de Wigner [90].

Esas funciones,  $\Theta_{j\Omega}^{JM}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}})$ , son autoestados de los operadores  $J^2$ ,  $J_{Z_{SF}}$ ,  $J_{Z_{BF}}$ ,  $j^2$  y  $j_{Z_{BF}}$ . Sin embargo, no lo son de algunos de los operadores que representan las simetrías del Hamiltoniano. Formando combinaciones lineales de las funciones definidas anteriormente podemos obtener autoestados de estos operadores de simetría. De esta manera, si se separa el cálculo para cada conjunto de funciones de la base que compartan una determinada simetría, se puede reducir de forma considerable el tamaño de la matriz que hay que diagonalizar [91].

El problema que queda, después de haber expresado el hamiltoniano de tres cuerpos y definida la base en la que se ha desarrollado la función de onda de la triatómica, es encontrar los elementos de matriz entre estas funciones de base para todos los términos del hamiltoniano. Posteriormente, se diagonaliza la matriz para encontrar los autovalores y autovectores cuyos cuadrados nos darán las probabilidades.

### Moléculas tetratómicas

En el caso de las moléculas tetratómicas, también se utiliza el método variacional para hallar las energías y las funciones de onda de los estados ligados del agregado formado por el  $I_2$  y 2 átomos de Helio. El primer problema que se plantea es en qué coordenadas se escribe el Hamiltoniano nuclear. Se podría hacer en coordenadas de Jacobi, que son las coordenadas en las que la energía cinética es diagonal por definición, aunque existen otras posibilidades como las coordenadas de Radau [92] ver, por ejemplo, su uso en triatómicas en el artículo de Leitner y col. [93], y otra posibilidad es el uso de coordenadas satélite que hemos empleado aquí [94].

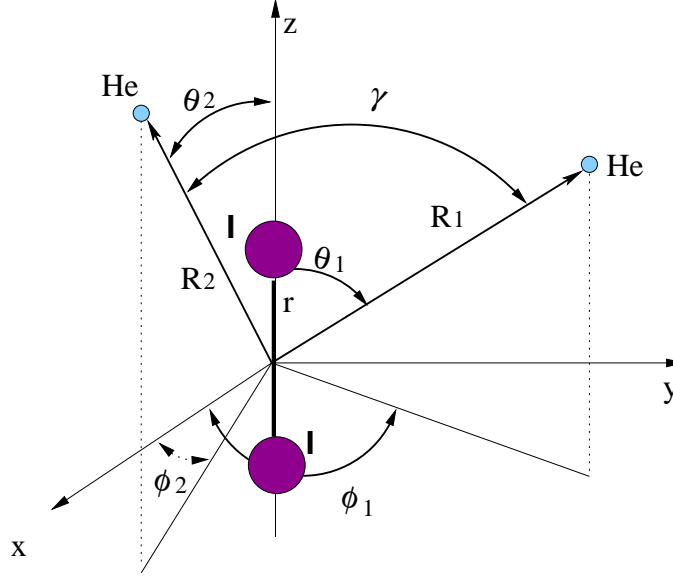


Figura 3.2: Coordenadas satellite para un sistema tetratómico

Estas coordenadas son,  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{R}_1$  y  $\mathbf{R}_2$  donde la  $\mathbf{r}$  es la distancia intratómica, el  $\mathbf{R}_1$  es el vector de un átomo de He al centro de masas de la molécula de  $\text{I}_2$ , y  $\mathbf{R}_2$  es el vector del otro átomo de He al centro de masas de la molécula diatómica (ver figura 3.2). Estas coordenadas fueron desarrolladas para describir el movimiento de los planetas alrededor de una estrella doble. Poseen la ventaja que permite describir la disociación de uno de los átomos de Helio sin modificar las otras coordenadas. Pero también poseen una desventaja que es que, al no ser coordenadas de tipo Jacobi, aparecen términos cruzados de energía cinética que involucran a  $R_1$  y  $R_2$ .

El hamiltoniano en estas coordenadas será:

$$H' = -\frac{1}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\mathbf{j}^2}{2mr^2} - \frac{1}{2\mu_1} \frac{1}{R_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} R_1 + \frac{\mathbf{l}_1^2}{2\mu_1 R_1^2} \quad (3.23)$$

$$- \frac{1}{2\mu_2} \frac{1}{R_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} R_2 + \frac{\mathbf{l}_2^2}{2\mu_2 R_2^2} - \frac{1}{2m_I} \nabla_1 \cdot \nabla_2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2),$$

donde las masas reducidas son:  $m$ , y  $\mu_1 = \mu_2 = \mu$  (ver ecuación 3.10).

El momento angular total del sistema se define como  $\mathbf{J} = \mathbf{j} + \mathbf{L}$  con  $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$ , donde  $\mathbf{j}$  es el momento angular asociado a  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{l}_1$  y  $\mathbf{l}_2$  son los asociados a  $\mathbf{R}_1$  y  $\mathbf{R}_2$  respectivamente.

Reescribiendo esta función como:

$$\psi'(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)^{JM\epsilon} = \frac{\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)^{JM\epsilon}}{r R_1 R_2} \quad (3.24)$$

El hamiltoniano se escribe como:

$$H = -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\mathbf{j}^2}{2mr^2} - \frac{1}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} + \frac{\mathbf{l}_1^2}{2\mu_1 R_1^2} - \frac{1}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} + \frac{\mathbf{l}_2^2}{2\mu_2 R_2^2} - \frac{1}{2m_I} \nabla_1 \cdot \nabla_2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \quad (3.25)$$

En este método variacional, la función de onda del sistema será también una combinación lineal de unas funciones de base, que son:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)^{JM\epsilon} = \sum_{vmnl_1l_2L\Omega} C_{vmnl_1l_2L\Omega} \Phi_{vmnl_1l_2L\Omega}^{JM\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2), \quad (3.26)$$

donde las  $\Phi_{vmnl_1l_2L\Omega}^{JM\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$  están a su vez compuestas por productos de funciones angulares y radiales:

$$\Phi_{vmnl_1l_2L\Omega}^{JM\epsilon}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \chi_v(r) \xi_m(R_1) \xi_n(R_2) W_{l_1l_2L\Omega}^{JM\epsilon}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{R}}_1, \hat{\mathbf{R}}_2) \quad (3.27)$$

Las funciones vibracionales de la diatómica halógena,  $\chi_v(r)$ , son las mismas que en el caso triatómico y las  $\xi_m(R_1)$  y  $\xi_n(R_2)$  son las funciones base vibracionales para las coordenadas  $R_1$  y  $R_2$ .

La enorme dificultad de utilizar el método variacional para sistemas de más cuerpos se debe a la rapidez con la que crece la matriz que representa al hamiltoniano total a diagonalizar.

### 3.3. Técnicas experimentales y procesos dinámicos involucrados

La predisociación molecular de una molécula poliatómica es un caso particular del proceso de redistribución intramolecular de energía en un sistema excitado al que sigue la rotura de un enlace. En la predisociación vibracional, el proceso de disociación tiene lugar en la misma superficie electrónica pero la energía necesaria para romper el enlace de vdW es debida a la excitación vibracional [25, 36, 95].

Los complejos de vdW y los complejos con puentes de hidrógeno, ofrecen un ejemplo casi único de predisociación vibracional. La comprensión del intercambio de energía de estas moléculas ha permitido entender la naturaleza de este proceso de relajación y, en particular, el papel que juegan los otros grados de libertad como la rotación [25, 26, 27, 28, 29, 36]. Estas interacciones, son muy interesantes en sí mismas ya que ellas son responsables de fenómenos muy importantes tales como la desviación de los gases reales con respecto a los gases ideales, en particular, a baja temperatura y alta presión, y la condensación de átomos y moléculas que conduce a los cambios de fase. Desde 1946 ya se había sugerido que

la predisociación vibracional podría contribuir de forma significativa a la anchura de las bandas en el infrarrojo de varios complejos. Un problema importante es el de la conservación de estos sistemas, ya que debido a que su energía de enlace es muy débil, estos son muy inestables frente a las colisiones térmicas. Sin embargo, los complejos con puentes de hidrógeno, cuyos enlaces son más fuertes, se pueden llegar a estudiar a temperatura ambiente. Por ello, el estudio de estos sistemas de vdW se realiza a baja temperatura. Para el estudio de estos complejos, un paso importante fue la utilización de haces supersónicos [26, 96] que permitieron producir complejos con densidades suficientemente débiles para que puedan ser considerados como aislados pero con una acumulación de la población en los niveles de energía más bajos que permitió compensar su densidad débil. La zona útil de observación en un haz es típicamente del orden de un  $\mu\text{m}$  lo que permite observar la dinámica durante aproximadamente  $10^{-5}$  segundos. Una vez formados estos complejos, pueden ser estudiados por diferentes técnicas espectroscópicas como fluorescencia inducida por láser, excitación infrarroja seguida por detección de espectrometría de masas u otros métodos como resonancia eléctrica o magnética [97].

En las figuras 3.3 se puede ver un diagrama de dos de las técnicas más importantes en la actualidad que permiten extraer información de los procesos de fotodisociación, la técnica de fluorescencia inducida por láser (LIF) y la técnica de bombeo-sonda (*pump-probe*), y en la figura 3.4, un espectro de estas técnicas.

La primera aplicación del método de LIF en el campo de los agregados de vdW fue realizado por el grupo de Levy y colaboradores en la universidad de Chicago [98]. En este método, se excita el estado fundamental del sistema ( $X, v'' = 0$ ), al estado electrónico B con un nivel vibracional bien determinado  $v$ . Después de la predisociación se analiza la fluorescencia dispersada por la molécula diatómica que en los primeros experimentos era la molécula de yodo [99].

Una técnica más precisa, que ha sido desarrollada posteriormente, es la llamada de bombeo-sonda (*pump-probe*) [100, 101]. Se puede ver en la figura 3.3 que, en el caso del  $\text{HeI}_2$ , el método de excitación es el mismo que en el método de LIF, pero no el proceso de detección. Así, en lugar de medir la fluorescencia del estado excitado B de la diatómica, se utiliza un segundo láser, llamado de sonda, para excitarlo a otro estado electrónico superior, el estado E, y después se mide la fluorescencia desde ese estado. En este experimento se puede variar el láser de bombeo mientras se mantiene fijo el enlace de sonda o alrevés. En el primer caso, se registra el espectro de excitación del agregado [102, 103], y en el segundo, se mide la distribución de estados de productos después de una excitación del complejo  $X \rightarrow B$  [104]. Los experimentos descritos permiten caracterizar estructuras, niveles energéticos y posiciones de las resonancias, así como tiempos de

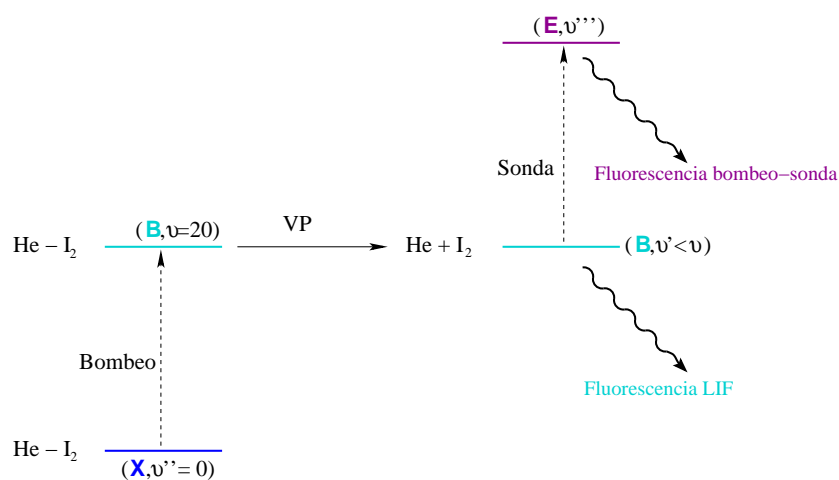


Figura 3.3: Diagrama de los experimentos de LIF y Bombeo-Sonda

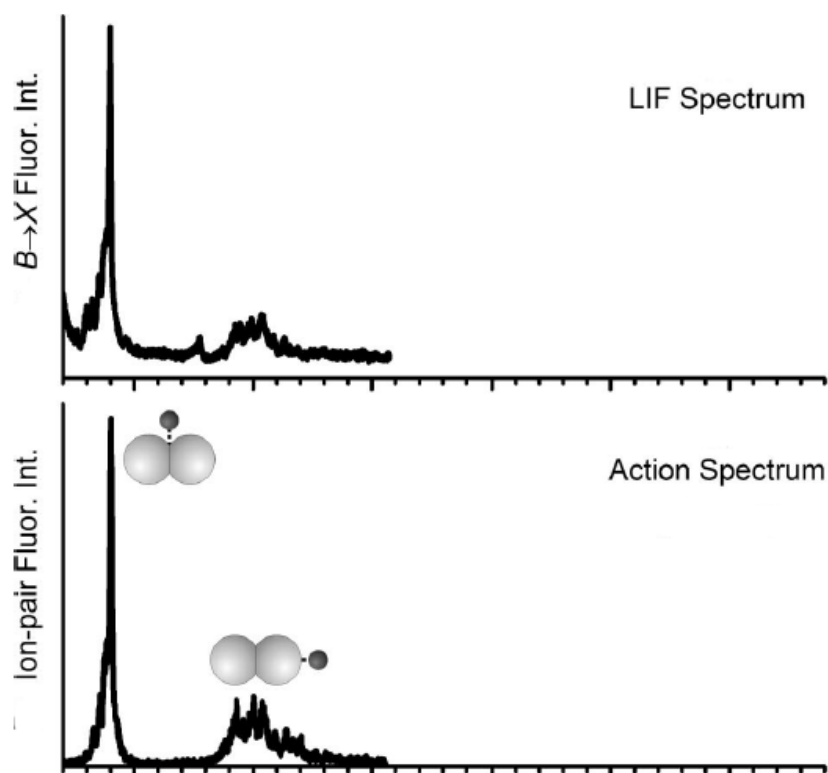


Figura 3.4: Espectro de los experimentos de LIF y Bombeo-Sonda



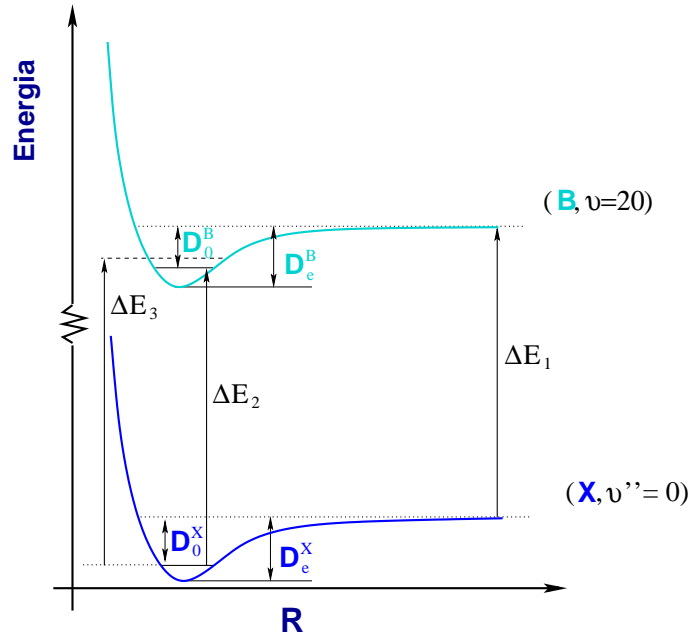


Figura 3.5: Gráfico del corrimiento espectral de la molécula de vdW

vida, ya sea mediante ensanchamiento de las líneas del espectro de disociación o mediante experimentos en el dominio temporal [37].

En la figura 3.5 se muestran las bandas de energía medidas por el experimento que permiten hallar el valor de los corrimientos espectrales y las diferencias de energía entre el primer y segundo estado de vdW. Las medidas experimentales corresponden a las transiciones  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ ,  $\Delta E_3$ . Los corrimientos espectrales vienen dados por la diferencia de  $\Delta E_1$  y  $\Delta E_2$  que corresponde a la diferencia de energía de enlace de ambos estados,  $D_0^X$  y  $D_0^B$ . Dependiendo de si el  $D_0^X$  es mayor o menor que el  $D_0^B$ , los desplazamientos serán al azul o al rojo respectivamente.

## Capítulo 4

# Complejo de vdW formado por el I<sub>2</sub> y el He

### 4.1. Introducción

Los complejos de van der Waals formados por dihalógenos y gases nobles se han convertido en prototipos para estudiar la naturaleza de las interacciones moleculares de largo alcance así como los mecanismos de transferencia de energía. A pesar de su aparente sencillez, se ha puesto mucha atención, tanto de forma teórica como experimental, al estudio de la estructura y dinámica de estos sistemas triatómicos.

El complejo formado por la molécula del I<sub>2</sub> y el He fue uno de los primeros complejos estudiados por el grupo de D. Levy en la Universidad de Chicago [105] y fué también uno de los primeros complejos que se estudiaron desde el punto de vista teórico, primero con superficies de potencial muy sencillas, simples sumas de potenciales átomo-átomo [36, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113] y, poco a poco, empezaron a ser estudiados con potenciales obtenidos por primeros principios (*ab initio*) [114, 115].

Recientemente, estudios teóricos con cálculos de alto nivel *ab initio*, predicen configuraciones tanto lineales (con el átomo de gas noble en línea con la molécula diatómica) como *en forma de T* (con dicho átomo en un ángulo de 90° grados) para su energía mínima, y las simulaciones teóricas del espectro de excitación  $B \leftarrow X$ , han confirmado y asignado las transiciones de estos múltiples conformeros en los complejos moleculares formados por He-dihalógeno [102, 116, 117, 118].

En recientes estudios experimentales utilizando técnicas espectroscópicas de bombeo-sonda (*pump-probe*) y LIF, también se han encontrado complejos en el estado fundamental tanto con geometrías en forma lineal como *en forma de T* [102, 117, 118, 119, 120].

Para la mayoría de estos sistemas triatómicos como el HeBr<sub>2</sub> o HeICl, el isómero lineal se ha mostrado más estable que el confórmero *en forma de T*. En este sentido, el HeI<sub>2</sub> es una excepción, dado que se encuentran energías de enlace más bajas para la *forma de T* que el lineal [120]. En particular, en estudios experimentales recientes realizados por el grupo de Loomis y colaboradores [120], han encontrado una energía estimada de enlace de  $16.3 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$  para el isómero lineal y de  $16.6 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$  para la configuración *en forma de T*. Ya en los años 80s [105], Levy y col. habían encontrado energías de  $18.8 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$  para la configuración *en forma de T*, y una década más tarde, Janda y col. [100] revisaron esta energía estimada en  $17.6 \pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$  utilizando los datos de Sharfin y col. [121]. Estos valores son ligeramente mayores ( $1\text{-}2 \text{ cm}^{-1}$ ) que los recientemente publicados por el grupo de Loomis [120].

Desde el punto de vista teórico, se han publicados varios cálculos *ab initio* de estos sistemas [114, 115, 122]. Así, en el trabajo de Prosmiti y col. [114] en el 2004, encontraban también dos mínimos para la superficie de HeI<sub>2</sub> en su estado fundamental con energías muy similares entre ellos que correspondían a una configuración lineal (en  $-43.52 \text{ cm}^{-1}$ ) y *en forma de T* (en  $-37.32 \text{ cm}^{-1}$ ). También calcularon una barrera de isomerización por encima del mínimo global lineal de  $25.64 \text{ cm}^{-1}$  [114]. Además, los cálculos de los estados ligados basados en una PES realizada con un alto nivel de teoría (CCSD(T)), validaban la existencia de ambos isómeros, (lineal y *en forma de T*), con energías de enlace de  $15.4$  y  $14.7 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Al igual que en otros complejos, el isómero lineal se mostró también como el más estable. Debido a la pequeña diferencia estimada entre ambos isómeros, tan solo de  $0.7 \text{ cm}^{-1}$ , permite pensar que probablemente coexistan ambos isómeros (lineal y *en forma de T*) incluso a bajas temperaturas, aunque harían falta más estudios para poder determinar la estabilidad de ellos. Estos datos teóricos encontrados no concuerdan del todo con los resultados recientes del grupo de Loomis y col. [120].

En la actualidad, se ha demostrado que cálculos teóricos *ab initio* son útiles para determinar la superficie de estos complejos formados por un átomo de gas noble y una molécula dihalógena [123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131], pero dado el pequeño enlace del HeI<sub>2</sub> estimado para ambos isómeros, este sistema supone un reto en el estudio de las interacciones intermoleculares.

En este capítulo se presenta un cálculo *ab initio* de alto nivel para dar un potencial global muy preciso del HeI<sub>2</sub> intentando estudiar la estabilidad de los dos isómeros antes mencionados.

## 4.2. Métodos de cálculo

Todos los cálculos se han llevado a cabo mediante el programa MOLPRO [79]. Se ha utilizado el método de clusters acoplados (*coupled cluster*) de espín restringido con simples y dobles excitaciones y perturbaciones triples (RCCSD(T)) teniendo en cuenta la correlación de los átomos de valencia para los cálculos de la estructura electrónica. Se utilizan las coordenadas de Jacobi ( $r, R, \theta$ ) descritas en el capítulo anterior (ver figura 3.1) para representar el potencial de superficie del complejo  $\text{HeI}_2$ , donde  $R$  es la distancia intermolecular entre el He y el centro de masas del  $\text{I}_2$ ,  $r$  es la distancia de enlace del  $\text{I}_2$  y  $\theta$  el ángulo entre los vectores  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{r}$ .

Los efectos relativistas escalares para el átomo de yodo se han tenido en cuenta mediante la utilización de los ECPs. Se han comparado dos diferentes ECPs:

- potenciales de gran *core* cuasi relativista, ECP46MWB [132] cuyo conjunto de bases para el átomo de I ha sido optimizado por Martin y Sundermann [133] y potenciales de gran *core* relativista, ECP46MDF [134], optimizados por Dolg cuyos parámetros y bases han sido utilizadas en el trabajo anterior de Valdés y col. [131]
- potencial de pequeño *core*, ECP28MDF [76], donde se ha utilizado el conjunto de bases de correlación aumentada aug-cc-pVQZ-PP y aug-cc-pV5Z-PP optimizado por Peterson y col. [76].

Para el átomo de He se ha utilizado el correspondiente aug-cc-pV(Q/5)Z como conjunto de bases [135].

Para tener en cuenta los efectos de correlación entre los electrones del *core* y los de valencia, se han utilizado los potenciales del *core* polarizados (CPP) [77] en los cálculos de gran *core*, desestimando, tanto los efectos de correlación *core-core* como los de *core-valencia*, para los cálculos de pequeño *core*.

Se ha utilizado el método supermolecular para el cálculo de la energía de interacción

$$\Delta E(r, R, \theta) = E_{\text{HeI}_2}(r, R, \theta) - E_{\text{He}}^{BSSE} - E_{\text{I}_2}(r)^{BSSE}$$

donde se incluye el método de *counterpoise* para corregir el error de superposición del conjunto de bases (BSSE) [81]. Dicho método utilizará la misma base de la molécula para todos los cálculos.

En la tabla 4.1 se muestra la comparación de las energías de interacción de RCCSD(T) para los ECPs de pequeño y gran *core* con los diferentes conjuntos de bases.

ECP I	Basis		$\theta = 0^\circ$		$\theta = 90^\circ$	
	I	He	R=5 Å	R=5.25 Å	R=3.75 Å	R=4.25 Å
ECP28MDF	AVTZ-PP [76]	AVTZ	-34.90	-30.28	-25.99	-25.63
ECP28MDF	AVQZ-PP	AVQZ	-38.97	-32.52	-32.84	-28.06
ECP28MDF	AV5Z-PP	AV5Z	-40.79	-33.54	-35.65	-29.10
			-41.29*	-33.93*	-35.84*	-29.26*
ECP28MDF	AV5Z-PP	AV5Z+bf	-42.24	-34.50	-35.89	-29.19
ECP28MDF	CBS(345) <sup>a,b</sup>	CBS(345)	-41.85	-34.14	-37.29	-29.71
ECP28MDF	CBS(45) <sup>c,d</sup>	CBS(45)	-42.64	-34.64	-38.61	-30.20
ECP28MDF	CBS(45) <sup>e,d</sup>	CBS(45)	-43.46	-34.80	-37.97	-29.94
ECP46MDF	Dolg [134]	AVQZ	-42.81	-34.70	-36.83	-29.64
ECP46MDF	Dolg	AV5Z	-43.55	-35.10	-37.89	-30.00
ECP46MDF	Dolg	AV5Z+bf	-46.08	-36.71	-38.52	-30.18
ECP46MWB	SDB-AVTZ [133]	AVTZ	-35.58 <sup>f</sup>	-30.53 <sup>f</sup>	-26.34 <sup>f</sup>	-25.74 <sup>f</sup>
ECP46MWB	SDB-AVTZ	AV5Z	-38.41 <sup>f</sup>	-32.11 <sup>f</sup>	-30.73 <sup>f</sup>	-27.24 <sup>f</sup>
ECP46MWB	SDB-AVTZ	AV5Z+bf	-42.10 <sup>f</sup>	-34.44 <sup>f</sup>	-36.67 <sup>f</sup>	-29.85 <sup>f</sup>
ECP46MWB	SDB-AVQZ	AVQZ	-42.72	-34.73	-36.76	-29.69
ECP46MWB	SDB-AVQZ	AV5Z	-43.49	-35.13	-37.85	-30.06
ECP46MWB	SDB-AVQZ	AV5Z+bf	-46.06	-36.76	-38.52	-30.24

\* Energías de interacción MP4(SDTQ).

a) Referencia [136].

b) Valores de la extrapolación de AVTZ, AVQZ y AV5Z.

c) Referencia [137].

d) Valores de la extrapolación de AVQZ y AV5Z.

e) Referencia [138].

f) Resultados de la ref. [114]. La corrección CPP no está incluida.

Tabla 4.1 Energías de interacción RCCSD(T) (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para el estado fundamental He-I<sub>2</sub> obtenidas con diferentes conjuntos de bases para  $r = 2,666$  Å y  $\theta = 0$  y  $90^\circ$  a las distancias de  $R$  indicadas. bf es el set de funciones de enlace (3s3p2d2f1g).

Para los cálculos de ECPs de pequeño *core*, se utilizó una serie de conjunto de bases correlativas lo que permitió posteriormente la extrapolación al conjunto límite de base completa (CBS(45)). Se extrapolaron las energías utilizando 3 diferentes esquemas.

El primero, ampliamente utilizado, propuesto por Peterson y col [136] se basa en una combinación de exponencial/gaussiana de 3 puntos,

$$E_X = E_{\text{CBS}} + Ae^{-(X-1)} + Be^{-(X-1)^2}$$

donde X es el número cardinal y se utilizan los conjuntos de bases aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ y aug-cc-pV5Z.

El segundo método de extrapolación, fue introducido por Schwartz en la década de los 60 [137],

$$E_X = E_{\text{CBS}} + \frac{A}{X^3}$$

en este método se utilizan dos puntos. Aquí hemos considerado el set de bases aug-cc-pVQZ y aug-cc-pV5Z. Las energías de correlación extrapoladas se añadieron a la energía de Hartree-Fock con las bases aug-cc-pV5Z, realizando dicha extrapolación para todas las energías individuales. Posteriormente, se obtuvieron

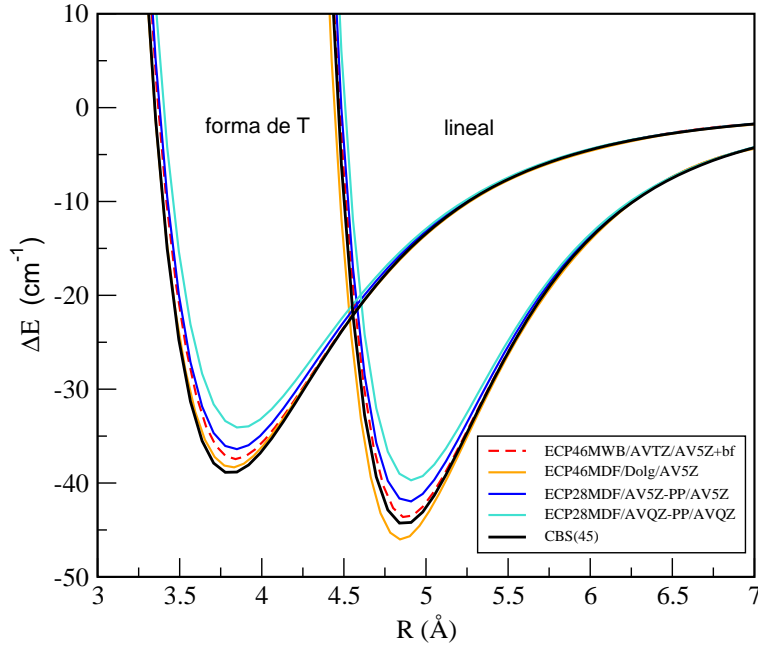


Figura 4.1: potenciales de interacción CCSD(T) para las configuraciones lineales y de *forma de T* para  $r = 2.666 \text{ \AA}$ , obtenidos utilizando como potencial efectivo el gran o pequeño *core* y el aug-cc-pV(Q/5)Z como conjunto de bases para los átomos del I y He respectivamente. bf es el conjunto de funciones de enlace (3s3p2d2f1g). Los valores de CBS(45) se obtienen por extrapolación de los cálculos AVQZ y AV5Z.

las energías de interacción corregidas mediante el método de *counterpoise* antes mencionado.

También se utilizó un 3º esquema, que consiste en la extrapolación de dos puntos utilizando el método de series invertidas para ambos BSSE corregido y no corregido propuesto recientemente por Lee y col [138]:

$$E_{\text{CBS}} = \frac{1}{2} \frac{(\delta_X \epsilon_{X+1} - \delta_{X+1} \epsilon_X)}{(\delta_X - \delta_{X+1})}$$

con

$$\delta_X = E_X^b - E_X^n$$

$$\epsilon_X = E_X^b + E_X^n$$

siendo  $E^b$  la energía corregida para BSSE y  $E^n$  la energía no corregida. Para utilizar este esquema se requieren los cálculos de energías con BSSE corregidos y no corregidos

$$E_X^b(r) = E_X^n + \Delta_{CP}$$

donde  $\Delta_{CP}$  es la corrección CP de la energía de Boys-Bernardi.

En la tabla 4.1, se puede ver que las energías de interacción de ambos esquemas de extrapolación de dos puntos de los cálculos de pequeño *core* concuerdan muy bien con los cálculos relativistas de gran *core* utilizando el conjunto de bases aug-cc-pV5Z para el átomo del Helio, en las configuraciones indicadas.

En la figura 4.1 se comparan las geometrías, para la forma lineal y *en forma de T*, para los potenciales RCCSD(T) calculados con ECPs de gran y pequeño *core*, así como su extrapolación al límite (aproximado) CBS(45) obtenido por la forma de extrapolación descrito por Schwartz y col. [137].

Como puede verse, los cálculos utilizando ECPs de gran *core* predicen potenciales más bajos que los calculados mediante ECPs de pequeño *core*, y en particular, para la configuración lineal, se encuentran potenciales incluso más bajos que los calculados mediante el método CBS(45). También se incluyen, en esta figura, las curvas de potenciales previamente publicados por Prosimi y col. [114] con los que se encuentran datos muy similares para la geometría lineal aunque algunas diferencias para la geometría *en forma de T*, tanto para la parte atractiva como para la repulsiva. Para comparar los datos, se realizó un cálculo utilizando un conjunto de funciones de enlace (3s3p2d2f1g) [139]. Se vió que la utilización de estas funciones de enlace junto con ECPs, de gran y pequeño *core*, presentaba una sobreestimación de la energía de enlace para la configuración lineal con un efecto mucho menor para la geometría *en forma de T*. Por ello, no se tuvieron en cuenta posteriormente.

En la tabla 4.1 también se presentan los cálculos realizados con el nivel de teoría MP4[SDTQ], que se llevaron a cabo para determinar la contribución de la sustitución cuádruple, encontrando una aproximación estimada cercana a 0.5 cm<sup>-1</sup> para las energías de interacción.

Después de comparar los diferentes cálculos y dados los mejores resultados obtenidos mediante el método CCSD(T) para las constantes espectroscópicas del I<sub>2</sub> [131], se decidió utilizar los cálculos del método de pseudopotencial de pequeño *core*, ECP28MDF, junto con el conjunto de bases aug-cc-pVQ/5Z-PP para el átomo de I [76] y el conjunto de bases aug-cc-pVQ/5Z para el He. Se aplicó el método de extrapolación basado en dos puntos de Schwartz [137] para obtener las energías de interacción CBS(45).

Las energías intermoleculares se calcularon para 30-49 distancias de R comprendidas entre  $R=2.60$  y  $10 \text{ \AA}$  y 7 ángulos,  $\theta$ , con valores comprendidos entre 0° y 90° separados por 15° cada uno y se consideraron seis diferentes distancias de enlace para el I<sub>2</sub> ( $r = 2.30, 2.45, 2.666, 2.90, 3.10, \text{ y } 3.50 \text{ \AA}$ ). Así mismo, los valores de  $r$  se eligen alrededor de su distancia de equilibrio de  $r_e = 2,666 \text{ \AA}$ , en un rango suficiente para describir varios niveles vibracionales excitados (más de 50) del I<sub>2</sub>(X).

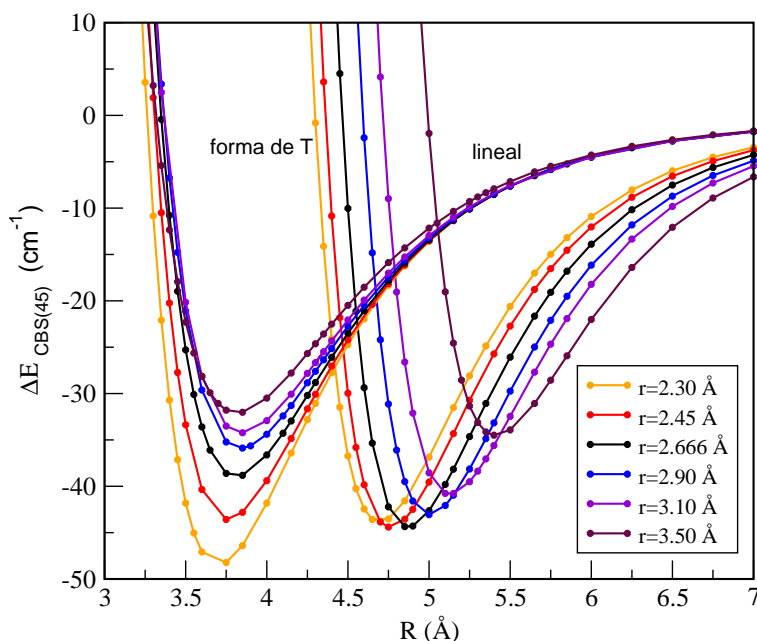


Figura 4.2: Dependencia de las energías de interacción de las soluciones CBS(45) para las configuraciones lineales y *en forma de T* cuando la distancia de enlace  $r$  aumenta.

En la figura 4.2 se representan las energías de interacción *ab initio* CBS(45) para  $\theta=0$  y  $90^\circ$ , y para todos los valores de  $r$  estudiados. Como se ve, pequeños cambios de  $r$  influyen en la energía de interacción del complejo total. Así, para los valores más pequeños de  $r$ ,  $r=2.30$  Å, la configuración *en forma de T* presenta una energía menor que la configuración lineal, mientras que cuando la distancia de enlace de I-I se hace mayor, se encuentra la configuración lineal con energías más bajas. Para la configuración *en forma de T*, cuanto más se separan los dos átomos de yodo se hace menos atractiva, afectando menos a la configuración lineal. Para el valor de  $r$ ,  $r=2.45$  Å, se encuentra la configuración lineal como la de menor energía, con una pequeña diferencia de  $0.8 \text{ cm}^{-1}$  si se compara con la configuración *en forma de T*. Esta diferencia se hace mayor para los siguientes valores de  $r$  estudiados. Así, según  $r$  aumenta, las configuraciones lineales más atractivas se desplazan a mayores distancias intermoleculares de  $R$ , mientras que para la configuración *en forma de T* se producen desplazamientos menores.

### 4.3. Representación analítica del potencial de superficie

Para representar la energía de superficie potencial para la molécula de  $\text{HeI}_2$ , se utilizó una función analítica para ajustar los datos *ab initio* CCSD(T) calculados



descrito en el capítulo anterior.

Se realizó una expansión de polinomios de Legendre,  $P_\lambda(\cos \theta)$ . Así, para el He-I<sub>2</sub>, tenemos

$$V(R, \theta; r_k) = \sum_{\lambda} V_{k\lambda}(R) P_\lambda(\cos \theta), \quad k = 1 - 6 \quad (4.1)$$

con  $\lambda = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12$ , debido a la simetría del sistema con respecto a  $\theta = 90^\circ$ , utilizando los siete ángulos para alcanzar la convergencia. Los coeficientes de  $V_{k\lambda}(R)$ , se obtienen por el método de colocación. Después de experimentar con varias expresiones analíticas para obtener el mejor ajuste de los datos *ab initio*, consideramos, finalmente, la forma tipo Morse para la parte de corto alcance y vdW extendido para la parte de largo alcance. Así, ajustamos los datos CCSD(T) para los siete ángulos y las seis distancias de enlace de I<sub>2</sub> ( $r$ ) a la función

$$V(R; \theta_i; r_k) = \alpha_0^{ik} (\exp(-2\alpha_1^{ik}(R - \alpha_2^{ik})) - 2 \exp(-\alpha_1^{ik}(R - \alpha_2^{ik}))) - \frac{\alpha_3^{ik}}{R^6} - \frac{\alpha_4^{ik}}{R^8} - \frac{\alpha_5^{ik}}{R^{10}} - \frac{\alpha_6^{ik}}{R^{12}}, \quad (4.2)$$

con los parámetros  $\alpha_0^{ik}, \alpha_1^{ik}, \alpha_2^{ik}, \alpha_3^{ik}, \alpha_4^{ik}, \alpha_5^{ik}$ , y  $\alpha_6^{ik}$ , donde  $i = 1 - 7$  y  $k = 1 - 6$ . posteriormente, se ajustaron los datos mediante una función de mínimos cuadrados no lineal cuyos datos se exponen en la tabla 4.2.

Este modelo de ajuste utilizado reproduce muy bien los valores *ab initio*. La desviación estándar máxima encontrada es de  $0.34 \text{ cm}^{-1}$  y la desviación media de  $0.0445 \text{ cm}^{-1}$  para todos los datos calculados (ver los valores de  $\sigma^i$  en la última columna de la tabla 4.2). Para las configuraciones lineales y las más cercanas a ésta, se obtuvieron desviaciones estándar mayores comparadas con las configuraciones *en forma de T*.

Para representar el potencial en 3 dimensiones se utilizó la interpolación de *splines* cúbicos para la coordenada  $r$ . Para determinar la precisión del ajuste, se calcularon puntos *ab initio* extra no incluidos en el ajuste a lo largo del camino de mínima energía, los cuales se representan mediante círculos en la figura 4.3.

En la tabla 4.3 se presentan las energías CCSD(T) *ab initio* de estos últimos puntos extra calculados, así como sus valores CBS(45), para las geometrías indicadas, y se comparan con los correspondientes  $V(R, \theta; r_e)$  del ajuste analítico. Se encuentra una desviación media de  $0.045 \text{ cm}^{-1}$  entre ellos.

$r=2.30 \text{ \AA}$								
$\theta_i(\text{deg})$	$\alpha_0^{i1}$	$\alpha_1^{i1}$	$\alpha_2^{i1}$	$\alpha_3^{i1}$	$\alpha_4^{i1}$	$\alpha_5^{i1}$	$\alpha_6^{i1}$	$\sigma^{i1}$
0	10.9241	1.81433	5.16916	516026	-7.794646(06)	-2.97034(08)	1.09254(10)	0.0602
15	15.8436	1.76541	5.06834	582585	-1.52098(07)	-1.30686(08)	7.42665(09)	0.0572
30	7.44512	1.63963	5.33771	648366	-3.07579(07)	5.45158(08)	-4.38756	0.0530
45	0.723548	1.60135	5.95848	294470	-4.58803(06)	1.45692(08)	1.11246(09)	0.0149
60	1.86147	1.555	5.47524	348450	-1.17862(07)	2.5981(08)	-6.09555(08)	0.0218
75	0.285405	1.58449	5.71753	248283	-4.32279(06)	1.15698(08)	-3.44007(08)	0.0118
90	1.32412	1.69042	4.90506	246957	-4.04617(06)	7.43335(07)	-1.94987(08)	0.0165
$r=2.45 \text{ \AA}$								
$\theta_i$	$\alpha_0^{i2}$	$\alpha_1^{i2}$	$\alpha_2^{i2}$	$\alpha_3^{i2}$	$\alpha_4^{i2}$	$\alpha_5^{i2}$	$\alpha_6^{i2}$	$\sigma^{i2}$
0	8.9736	1.79443	5.31764	591729	-1.12466(07)	-3.10233(08)	1.4317(10)	0.0737
15	16.7401	1.74795	5.14118	7091720	-2.28823(07)	-8.87488(07)	9.62302(09)	0.0741
30	0.0864152	1.61689	6.83894	531571	-2.32358(07)	7.5785(08)	1.00433	0.0441
45	0.905864	1.59366	5.94662	343371	-8.31253(06)	2.27953(08)	1.11616(09)	0.0200
60	17.8376	1.58865	4.66465	429921	-1.72786(07)	1.78366(08)	-1.72917	0.0402
75	2.07889	1.58276	5.09861	300591	-8.09287(06)	1.52784(08)	-4.42761(08)	0.0158
90	0.909432	1.65615	5.06133	245339	-3.70711(06)	7.13323(07)	-1.92577(08)	0.0168
$r=2.666 \text{ \AA}$								
$\theta_i$	$\alpha_0^{i3}$	$\alpha_1^{i3}$	$\alpha_2^{i3}$	$\alpha_3^{i3}$	$\alpha_4^{i3}$	$\alpha_5^{i3}$	$\alpha_6^{i3}$	$\sigma^{i3}$
0	8.8891	1.76195	5.43798	729124	-2.12023(07)	-1.20635(08)	1.60769(10)	0.0851
15	14.53	1.72365	5.30273	781053	-2.66887(07)	-1.0184(08)	1.33709(10)	0.0773
30	10.0882	1.64909	5.38554	699389	-2.91602(07)	2.47438(08)	6.04171(09)	0.0448
45	0.761746	1.58533	6.0803	376125	-1.00542(07)	2.74747(08)	1.77299(09)	0.0188
60	1.95732	1.5393	5.54267	395528	-1.50336(07)	3.35223(08)	-7.20145(08)	0.0175
75	1.61252	1.55803	5.2293	307342	-8.44853(06)	1.67713(08)	-5.04678(08)	0.0133
90	1.27045	1.62092	4.98674	247708	-3.87654(06)	6.80205(07)	-1.84884(08)	0.0145
$r=2.90 \text{ \AA}$								
$\theta_i$	$\alpha_0^{i4}$	$\alpha_1^{i4}$	$\alpha_2^{i4}$	$\alpha_3^{i4}$	$\alpha_4^{i4}$	$\alpha_5^{i4}$	$\alpha_6^{i4}$	$\sigma^{i4}$
0	12.9961	1.74166	5.44919	797671	-2.08375(07)	-4.73419(08)	2.4222(10)	0.0905
15	13.1626	1.69201	5.46721	914595	-3.67805(07)	3.11571(07)	1.71621(10)	0.0793
30	0.0927259	1.57751	7.08433	816966	-4.83924(07)	1.49904(09)	1.03505	0.0606
45	1.72319	1.57373	5.89559	437983	-1.43222(07)	3.07378(08)	2.6036(09)	0.0214
60	1.17251	1.51461	5.79	416270	-1.68336(07)	4.20949(08)	-1.06585(09)	0.0191
75	3.19769	1.54427	5.01724	335357	-1.05377(07)	1.86128(08)	-5.5897(08)	0.0134
90	2.44893	1.59684	4.77794	258932	-4.61293(06)	6.79736(07)	-1.82422(08)	0.0135
$r=3.10 \text{ \AA}$								
$\theta_i$	$\alpha_0^{i5}$	$\alpha_1^{i5}$	$\alpha_2^{i5}$	$\alpha_3^{i5}$	$\alpha_4^{i5}$	$\alpha_5^{i5}$	$\alpha_6^{i5}$	$\sigma^{i5}$
0	14.1962	1.72826	5.54241	692450	-1.18736(06)	-1.5691(09)	4.34721(10)	0.0838
15	11.6008	1.66462	5.63095	1.03946(06)	-4.67573(07)	1.20999(08)	2.32582(10)	0.0937
30	18.3149	1.62446	5.39556	924536	-4.1903(07)	-2.89101(07)	1.56084(10)	0.0695
45	13.0148	1.58083	5.263	612426	-2.62257(07)	1.69879(08)	4.67689(09)	0.0617
60	1.12255	1.4958	5.8608	441838	-1.91826(07)	4.91875(08)	-1.34986(09)	0.0246
75	2.99533	1.52676	5.0497	331660	-1.02312(07)	1.8178(08)	-5.5206(08)	0.0126
90	1.77983	1.56627	4.88096	244049	-3.63468(06)	5.3854(07)	-1.44496(08)	0.0205
$r=3.50 \text{ \AA}$								
$\theta_i$	$\alpha_0^{i6}$	$\alpha_1^{i6}$	$\alpha_2^{i6}$	$\alpha_3^{i6}$	$\alpha_4^{i6}$	$\alpha_5^{i6}$	$\alpha_6^{i6}$	$\sigma^{i6}$
0	13.5592	1.67562	5.79126	841001	-1.25962(07)	-1.74207(09)	6.07437(10)	0.0873
15	18.6434	1.62905	5.70331	1.18116(06)	-5.21037(07)	-7.81914(08)	4.81181(10)	0.1021
30	0.0211224	1.51535	7.94872	1.22924(06)	-9.57486(07)	3.15023(09)	1.00406	0.0904
45	9.7246	1.50578	5.56409	930032	-6.23447(07)	1.20026(09)	1.0014	0.0673
60	4.15693	1.47819	5.45476	507620	-2.57387(07)	5.45628(08)	-1.34705(09)	0.0244
75	2.6833	1.49076	5.08549	297667	-8.36097(06)	1.50748(08)	-4.60223(08)	0.0160
90	2.94578	1.52588	4.65638	229683	-3.33962(06)	3.87548(07)	-9.74171(07)	0.0252

Tabla 4.2 Parámetros para el potencial del sistema  $\text{HeI}_2$ ;  $\sigma^{i1}$  es la desviación estándar para cada valor de  $\theta_i$  y  $r_k$ . Las distancias se miden en  $\text{\AA}$  y las energías en  $\text{cm}^{-1}$ . Los valores en paréntesis son potencias de base 10.

$(\theta, R)$	CCSD(T)/ AVQZ	CCSD(T)/ AV5Z	CBS(45)	$V(\theta, R; r_e)$	$E_{CBS(45)}-V$
(0,4.87)	-39.49	-41.94	-44.40	-44.48	0.082
(5,4.88)	-37.97	-40.36	-42.77	-42.85	0.080
(10,4.93)	-34.37	-36.48	-38.63	-38.73	0.102
(15,4.98)	-29.88	-31.74	-33.65	-33.75	0.104
(20,5.03)	-25.76	-27.39	-29.09	-29.16	0.074
(25,5.07)	-22.49	-23.93	-25.45	-25.50	0.052
(30,5.09)	-20.07	-21.37	-22.73	-22.78	0.049
(35,5.08)	-18.34	-19.54	-20.80	-20.86	0.061
(40,5.05)	-17.19	-18.33	-19.53	-19.56	0.026
(45,4.99)	-16.47	-17.59	-18.75	-18.77	0.016
(50,4.92)	-16.20	-17.30	-18.43	-18.43	0.0002
(55,4.82)	-16.30	-17.41	-18.55	-18.56	0.005
(60,4.69)	-16.82	-17.99	-19.21	-19.21	-0.002
(65,4.55)	-17.99	-19.23	-20.52	-20.56	0.042
(70,4.38)	-19.94	-21.33	-22.78	-22.83	0.047
(75,4.20)	-23.06	-24.67	-26.37	-26.36	-0.010
(85,3.87)	-31.81	-34.12	-36.56	-36.52	-0.040
(90,3.81)	-33.83	-36.32	-38.94	-38.93	-0.015

Tabla 4.3 Valores de energías de interacción CCSD(T), CBS(45),  $E_{CBS(45)}-V$  y los valores de potencial  $V(R, \theta; r_e)$  a lo largo del camino de mínima energía para el sistema HeI<sub>2</sub>.

En la figura 4.3 se representa el camino de mínima energía de potencial,  $V_m$ , y su correspondiente barrera. Los valores  $V_m$  se encuentran en función del ángulo,  $\theta$ , y de la distancia de enlace  $r$ . Se ve, en esta superficie tridimensional, que la configuración *en forma de T* es más estable a distancias de  $r \sim 2.30$  Å, mientras que la configuración lineal es más estable a distancias cercanas al  $r$  de equilibrio,  $r_e=2.666$  Å. Para la distancia de equilibrio entre los dos átomos de I, se encuentra un mínimo global en  $-44.28$  cm<sup>-1</sup> a una distancia  $R=4.828$  Å, el cual corresponde a una configuración lineal ( $\theta = 0^\circ$ ), y aparece un segundo mínimo a una distancia de  $R=3.818$  Å, en  $-38.92$  cm<sup>-1</sup> de energía, correspondiente, en este caso, a una configuración *en forma de T* ( $\theta = 90^\circ$ ). La barrera de isomerización entre los dos mínimos se encuentra con una energía de  $-18.42$  cm<sup>-1</sup> ( $25.86$  cm<sup>-1</sup> por encima del mínimo global lineal) con una distancia  $R=$  de  $4.89$  y un  $\theta \sim 51^\circ$ . Este trabajo predice una diferencia ligeramente menor ( $5.36$  cm<sup>-1</sup>) en la energía de las dos estructuras a una distancia de enlace I-I de equilibrio ( $r=2.666$  Å) si se compara con los resultados, también CCSD(T), previamente publicados por Prosmiti y col. [114].

En los datos *ab initio* MR CISD [122] y CCSD(T) [114] previamente publicados del estado fundamental del HeI<sub>2</sub>, también predecían 2 configuraciones siendo la más estable la forma lineal. En el trabajo de Truhlar y col. [115] se encontró una energía para la configuración lineal de  $-26.37$  cm<sup>-1</sup> y de  $-24.12$  cm<sup>-1</sup> para la *forma de T* mientras que con el cálculo de CCSD(T) de Prosmiti y col. [114]

se encontraron energías de  $-43.25 \text{ cm}^{-1}$  para la forma lineal y  $-37.32 \text{ cm}^{-1}$  para la *forma de T*. Por el momento, no se han encontrado más datos teóricos publicados con los que poder comparar nuestros resultados.

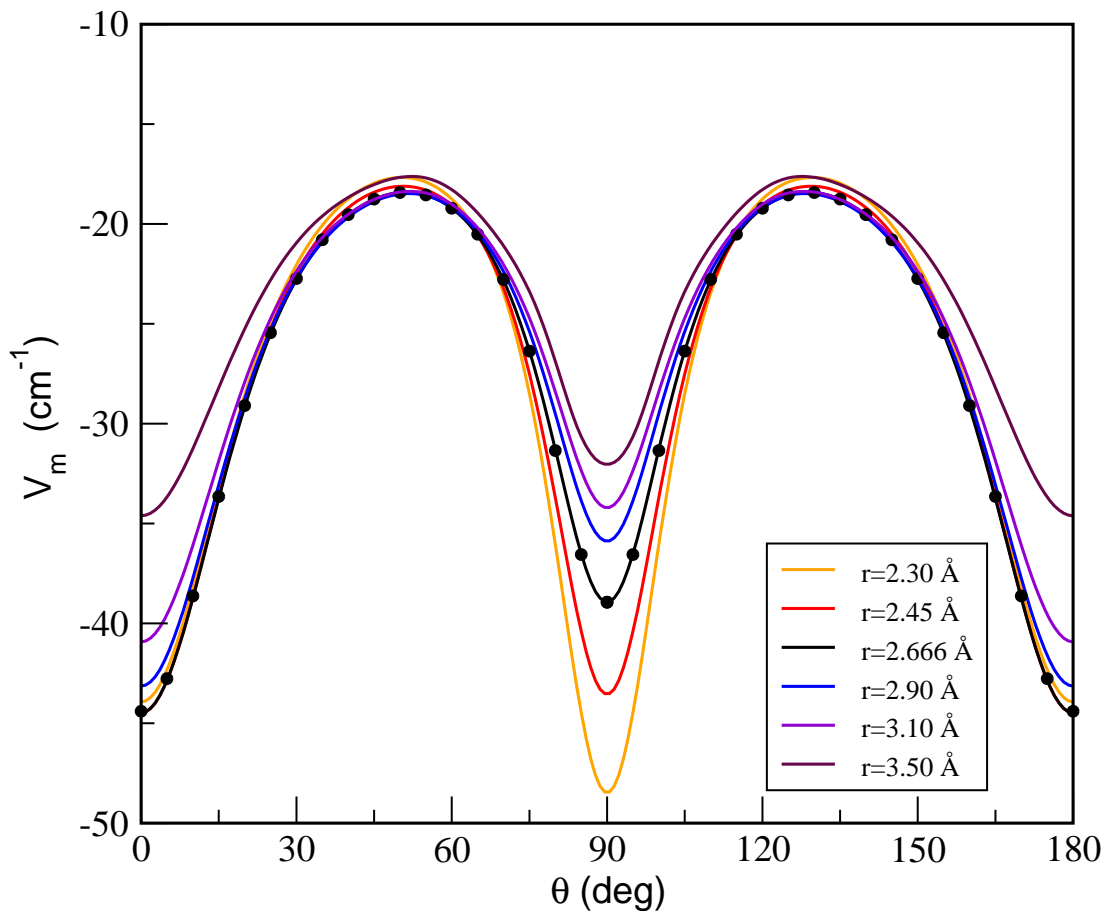


Figura 4.3: Camino de mínima energía,  $V_m$ , en  $\text{cm}^{-1}$  en función del ángulo  $\theta$  y distancia de enlace  $r$ . Los puntos hacen referencia a los datos *ab initio* de la tabla 4.3.

En el estudio experimental de Levy y col. [105] estimaron para la estructura *en forma de T* una energía  $D_e$  de  $21.6\text{--}22.7 \text{ cm}^{-1}$  mientras que otro estudio, realizado mediante colisiones colineales de moléculas átomo-diatómicas situaban el mínimo para la molécula de  $\text{HeI}_2$  en estado fundamental en  $-52.1 \text{ cm}^{-1}$  [140]. De forma más reciente, Loomis y col. han propuesto una  $D_e$  [120] con valores entre  $-45.24 \text{ cm}^{-1}$  y  $-40.00 \text{ cm}^{-1}$  para la forma lineal y perpendicular, respectivamente. Estos dos mínimos se han estimado mediante escala de la superficie *ab initio* previa [114] para poder estimar las energías de enlace de ambos conformeros. Los datos encontrados en este trabajo están muy cercanos a estos últimos valores publicados.

#### 4.4. Cálculo variacional de los estados ligados del HeI<sub>2</sub>

Para el cálculo de los estados ligados se debe resolver el hamiltoniano siguiente para  $J=0$ . Como se describía en el capítulo anterior, el hamiltoniano rovibracional en el sistema de coordenadas de Jacobi tiene la forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_2 r^2} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu_1 R^2} + V(R, \theta, r) + \hat{H}_{I_2}, \quad (4.3)$$

donde

$$\hat{H}_{I_2} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{I_2}(r)$$

es el hamiltoniano vibracional para la molécula I<sub>2</sub> y  $V_{I_2}(r)$  es el potencial del estado fundamental del I<sub>2</sub> calculado utilizando el esquema de extrapolación CBS(45) descrito anteriormente;

$$\frac{1}{\mu_1} = \frac{1}{m_{\text{He}}} + \frac{1}{2m_1}$$

y

$$\frac{1}{\mu_2} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_1}$$

son las masas reducidas, tomando  $m_{\text{He}}=4.00260$  y  $m_1=126.904473$  amu para los isótopos <sup>4</sup>He y <sup>127</sup>I;  $\hat{l}$  y  $\hat{j}$  son los operadores de los momentos angulares asociados a los vectores  $R$  y  $r$  respectivamente produciendo un momento angular total  $\hat{J} = \hat{l} + \hat{j}$ .

Los niveles de los estados ligados y las correspondientes funciones de onda se calculan por el método variacional mediante diagonalización del hamiltoniano en dos dimensiones fijando, el valor de  $r$  al valor de equilibrio,  $r=2.666$  Å, o utilizando el hamiltoniano promediado.

En la figura 4.4 se representa el dibujo de contornos (*contour plot*) bidimensional del potencial promediado  $V_{v,v}(R, \theta) = \langle \chi_v | V(R, \theta, r) | \chi_v \rangle$  para  $v=0$  en el plano  $(\theta, R)$ . La superficie presenta un mínimo para ambas configuraciones lineal y perpendicular. Dada la pequeña diferencia en las energías de enlace entre ambos confórmeros, se utilizaron varias funciones de base vibracionales,  $\chi_v(r)$ , en los cálculos tridimensionales vibracionales ( $J=0$ ).

El Hamiltoniano se representa como un conjunto de bases tridimensional finito y los autovalores se calculan utilizando funciones de la librería de Lapack [141]. Los elementos de la matriz del potencial  $V_{v,v'}$  se calculan para los valores de  $v$  comprendidos entre 0-2 utilizando 61 puntos de cuadratura gaussiana para valores de  $r$  comprendidos entre 2.2 y 2.4 Å. Para la coordenada angular se utilizaron los polinomios de Legendre ortonormales,  $\{P_j(\cos \theta)\}$ , como funciones de base con 48

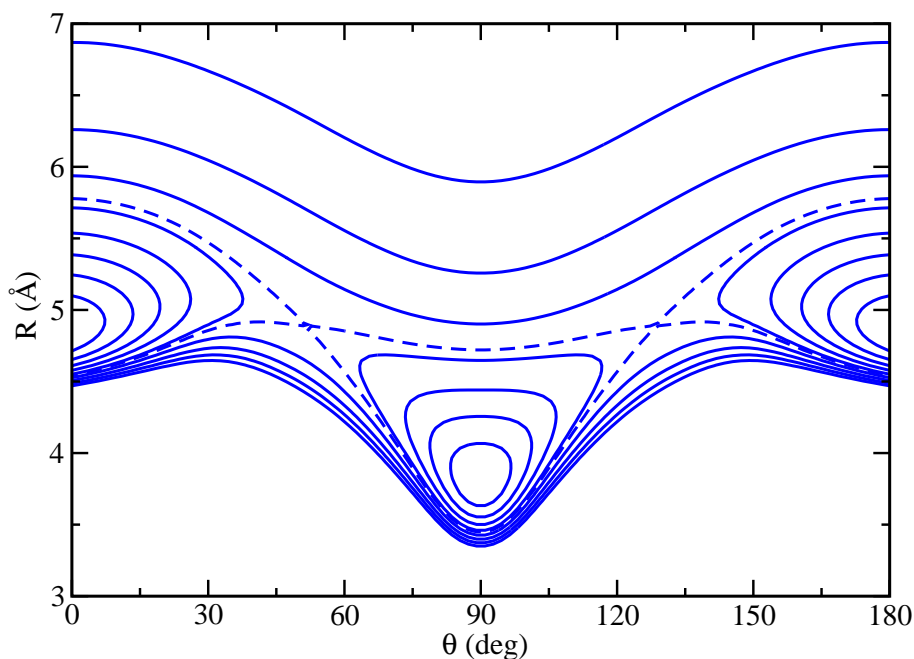


Figura 4.4: Dibujo de contornos para el potencial promediado,  $V_{v,v}(R, \theta)$ , para  $v = 0$ , en el plano  $(\theta, R)$ . Los intervalos de las energías del contorno están en  $5 \text{ cm}^{-1}$  y las energías desde  $-40 \text{ cm}^{-1}$  a  $0 \text{ cm}^{-1}$ . Las líneas discontinuas corresponden a la energía de la barrera de isomerización,  $-18.43 \text{ cm}^{-1}$ .

y 49 valores para simetría par e impar respectivamente de la rotación de la diatómica  $j$ . Para la coordenada radial  $R$ , se utilizó una representación en funciones de variable discreta (DVR) basado en las autofunciones de la partícula en una caja [142]. Se utilizó un conjunto de bases de 140 funciones DVR en el intervalo de  $R$  comprendido entre  $R = 2.85$  hasta  $12 \text{ Å}$ , y así se alcanzó una convergencia en los cálculos de los estados ligados de hasta  $0.0005 \text{ cm}^{-1}$ .

En la tabla 4.4 se muestran las energías de los niveles de menor energía vdW junto con los datos de estudios previos [120, 114].

Los datos muestran que los dos valores de menor energía corresponden a la configuración lineal mientras que el siguiente corresponde al confórmero *en forma de T* con diferencias de energía de  $0.186$ ,  $0.206$  y  $0.208 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Las energías de enlace de los dos isómeros se muestran más bajos si se comparan con los valores de superficies previas (tabla 4.4), siendo esta diferencia mayor para la conformación *en forma de T* que para la forma lineal [114]. Aunque se ve que no hay ningún efecto en los niveles de energía en los cálculos de los estados ligados.

En la figura 4.5b se representa el camino de mínima energía para el potencial

$n$	Este trabajo (2D)/( $v=0$ )/(3D)	PES no escalada [143] ( $v=0$ )	PES escalada [120]/Expt. [120]
0	-15.738/-15.713/-15.717	-15.38	-16.59/-16.6(6)
1	-15.738/-15.713/-15.717	-15.38	-16.33/-16.3(6)
2	-15.552/-15.507/-15.509	-14.68	-16.33/-16.3(6)
3	-8.305/-8.300/-8.300	-7.97	-8.97/...
4	-7.527/-7.526/-7.527	-7.26	-8.04/...
5	-6.441/-6.438/-6.439	-6.12	-7.03/...
6	-4.618/-4.617/-4.618	-4.34	-5.24/...
7	-1.994/-1.998/-1.999	...	

Tabla 4.4 Energías para los niveles vibracionales vdW indicados del estado fundamental de la molécula del HeI<sub>2</sub>.

promedio con  $v=0$  para el estado fundamental. Las curvas de estos potenciales con valores  $v$  hasta 7 se encuentran muy similares unos de otros con una diferencia muy pequeña entre las configuraciones lineales y *en forma de T*, siendo además, muy cercana a la desviación estándar máxima ( $0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) obtenida en el proceso de ajuste. Por ello, esta superficie de energía potencial, predice la estabilidad relativa de ambos isómeros.

Los niveles vibracionales ( $n= 0,1,2$ ) se obtienen en energías de  $-15.717 \text{ cm}^{-1}$  (par),  $-15.717 \text{ cm}^{-1}$  (impar) y  $-15.509 \text{ cm}^{-1}$  (par), y su función de onda asociada corresponde a la configuración lineal para los dos primeros estados y *en forma de T* para el tercero (figura 4.5b). Los siguientes 4 estados ligados vibracionales se encuentran con una energía de  $-8.300$ ,  $-7.527$ ,  $-6.439$  y  $-4.618 \text{ cm}^{-1}$  extendidos a todos los valores de  $\theta$ . Todos los niveles vibracionales de vdW calculados se encuentran por encima de la barrera del potencial de isomerización mientras que los 3 primeros se encuentran por debajo de la barrera del potencial efectivo. La pequeña diferencia de energía encontrada entre los estados de  $n= 0, 1$  y  $2$  (tan solo de  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ ) indica la coexistencia de los dos isómeros a bajas temperaturas. Las estructuras vibracionales medias se encuentran con  $R_0=5.34 \text{ Å}$  y  $R_0=4.36 \text{ Å}$  para los isómeros lineal y *en forma de T*, respectivamente. El análisis de estructura rotacional del espectro  $B \leftarrow X$  [144] publicado, indicaba una estructura perpendicular con  $R_0= 4.47 \pm 0.13 \text{ Å}$  para el estado fundamental, el cual, es muy similar al encontrado en este trabajo (tabla 4.5).

En la tabla 4.5 se comparan los resultados obtenidos con la presente superficie CCSD(T) con los datos previos publicados, tanto teóricos como experimentales.

El valor experimental para la energía de enlace del estado fundamental del HeI<sub>2</sub> *en forma de T* se estimó primero por el grupo de Levy y col. [105] entre  $18.2$  y  $19.4 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que Janda y col. lo situaban más tarde en  $17.6 \pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$

He-I <sub>2</sub>	Lineal			<i>forma de T</i>		
	$D_e^a$	$D_0$	$R_e^a/R_0$	$D_e^a$	$D_0$	$R_e^a/R_0$
Este trabajo	44.28	15.72	4.83/5.34	38.92	15.51	3.82/4.36
Valores CCSD(T) <i>ab initio</i> [114]	43.52	15.38	4.89/5.34	37.32	14.68	3.84/4.40
Valores <i>ab initio</i> MR CISD <sup>b</sup>	26.37	—	5.03/-	24.12	—	3.97/-
Valores semiempíricos <sup>c</sup>	52.1	33.1	4.24/-	—	—	—
Valores experimentales [105]	—	—	—	22.15±0.55	18.8±0.6	3.94/4.47
Valor experimental [100]	—	—	—	—	17.6±1.0	—
Valores experimentales [120]	45.24 <sup>d</sup>	16.3±0.6	4.89 <sup>d</sup>	40.00 <sup>d</sup>	16.6±0.6	3.84 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> valores del potencial mínimo y distancias de equilibrio para  $V(R, \theta, r=2.666 \text{ \AA})$ . <sup>b</sup> energías de interacción mínimas para las configuraciones lineal y en *forma de T* del HeI<sub>2</sub> de la ref. [122]. <sup>c</sup> potenciales para estudiar las colisiones colineales moleculares átomo-diatómica de la ref. [140]. <sup>d</sup> potenciales mínimos y distancias de equilibrio dadas en la ref. [120]. Estos valores se han obtenido escalando la superficie previa CCSD(T) [114] para reproducir las energías de enlace experimentales de cada isómero.

Tabla 4.5 Energías de enlace estimadas por estudios experimentales y teóricos,  $D_e$  y  $D_0$ , en  $\text{cm}^{-1}$ , y las distancias de equilibrio,  $R_e$  y  $R_0$  en  $\text{\AA}$ , para los isómeros lineal y en *forma de T* para el sistema HeI<sub>2</sub>.

[100] basados en los datos de desplazamiento al azul del espectro de excitación  $B \leftarrow X$  del HeI<sub>2</sub> [121].

Recientemente, Loomis y col. [120], han publicado valores de energía de enlace para ambos isómeros en *forma de T* y lineal de  $16.6 \pm 0.6$  y  $16.3 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Nuestra nueva superficie también predice, con muy buena concordancia con estos datos experimentales recientes, la existencia de dos isómeros, aunque en nuestro trabajo se encuentra más estable la configuración lineal (con energías de enlace,  $D_0$ , de  $15.51$  para *forma de T* y  $15.72 \text{ cm}^{-1}$  para la lineal) datos que están muy cercanos a estos últimos valores experimentales mencionados (tabla 4.5).

Los datos experimentales disponibles presentan solo valores  $D_0$  del HeI<sub>2</sub> del primer estado excitado (B), y el valor del espectro de desplazamiento hacia el azul con respecto a la correspondiente banda de la molécula de yodo [120, 121, 98]. El desplazamiento hacia el azul corresponde a la diferencia entre las energías de disociación de los estados inicial y final de transición,  $D_0(B, v', n') - D_0(X, v=0, n)$ . En la parte de arriba de la tabla 4.6 se escriben los valores del espectro de desplazamiento hacia el azul obtenidos en este trabajo como la diferencia de  $D_0(B, v' = 20, n'=0-6) - D_0(X, v=0, n=0-2)$  y se compara con los datos de cálculos teóricos previos para  $J=0$  [120, 130]. Los niveles de energía se denotan como  $J_C^p$ , donde  $J$  es el momento angular total,  $p$  es la paridad bajo la inversión total de las coordenadas nucleares (+1 para par, -1 para impar), y  $C$  será L para la



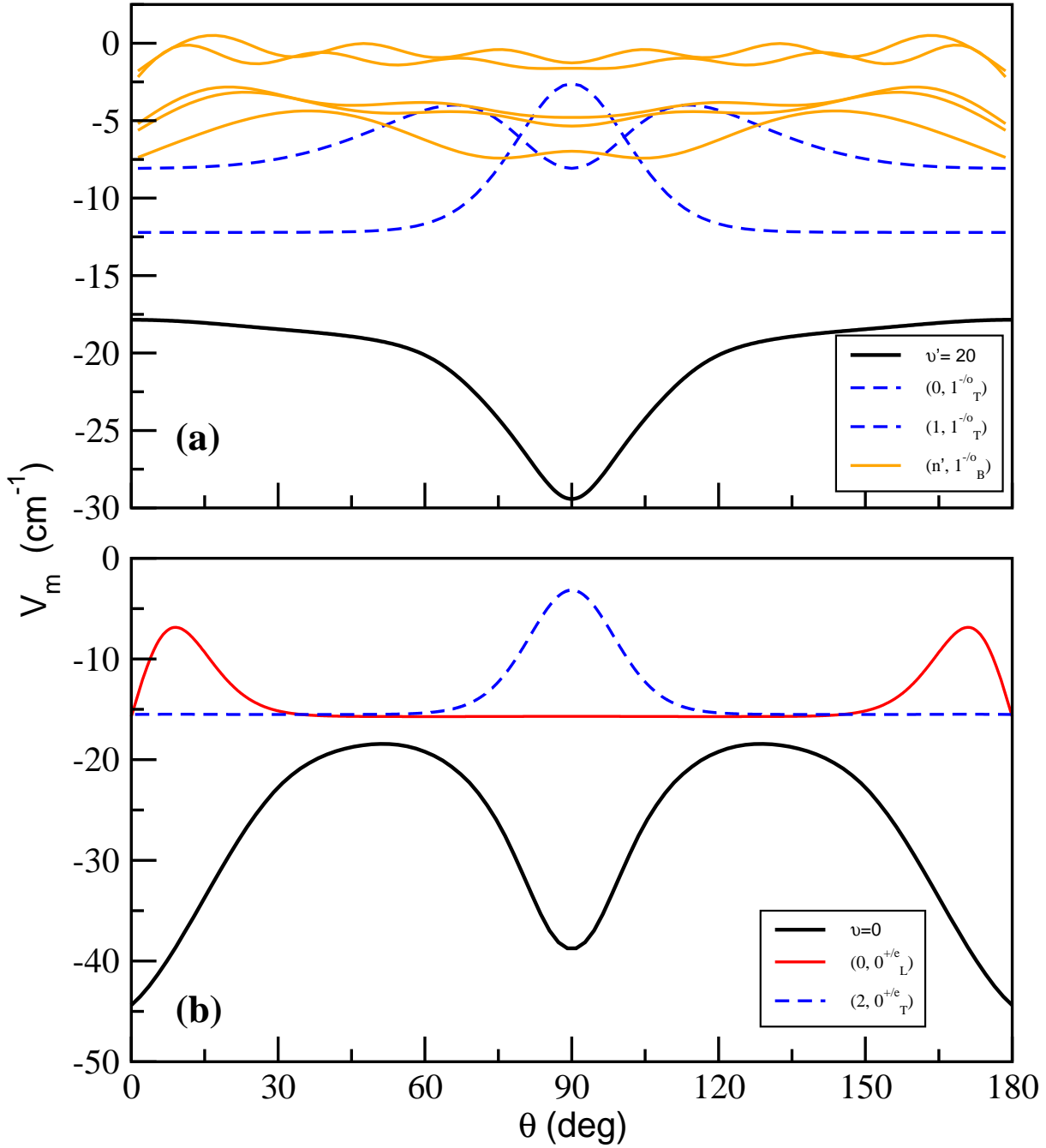


Figura 4.5: Camino de energía mínima para el potencial promedio  $V_{v,v}$  para (a)  $\text{HeI}_2$  (B,  $\nu' = 20$ ) y (b)  $\text{HeI}_2$  (X,  $\nu = 0$ ) en función del ángulo. La distribución de probabilidad angular de los dos niveles vdW de energía intermolecular más baja con  $J=0$ , ( $\rho = +1$ ,  $j=\text{par}$ ) para la superficie del estado fundamental y  $J'=1$  ( $\rho' = -1$ ,  $j'=\text{impar}$ ) para el estado excitado están superpuestos. Para cada autoestado, la probabilidad cero corresponde a su valor de energía. La línea naranja indica estados de rotor libre, cuando  $n' \geq 2$ , la línea roja es para el estado localizado en el mínimo lineal, y las líneas discontinuas corresponden a los mínimos localizados en *forma de T*.

configuración lineal, T para la *forma de T*, y B para la *forma bent*.

Teniendo en cuenta los factores de Franck-Condon que favorecen la transición entre los niveles de vdW para la configuración *en forma de T* para  $n'=0,1$  y  $n=2$  (figura 4.5b), se predicen unos valores de 3.16 y 7.24  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que para  $n' > 2$ , se obtienen las transiciones desde ambos isómeros, lineal y *en forma de T* (ver tabla 4.6) para  $J=0$ . Como se puede ver, se obtienen valores menores por 0.83 y 0.34  $\text{cm}^{-1}$  para las transiciones de la configuración *en forma de T* y lineal respectivamente, comparadas con los cálculos previos [130] que utilizaban el potencial previo del estado fundamental [114]. En la cuarta columna de la tabla 4.6, se presentan los resultados teóricos previos del  $\text{HeI}_2$  en B-X, en la región 20-0 [120], donde se calculan los estados X y B con  $J \leq 9$  mientras que nosotros comparamos con los resultados disponibles para  $J=0$ , y además se utiliza la superficie previa CCSD(T) del estado fundamental y el potencial escalado para el estado B. Se puede ver que la concordancia es buena para todos los  $n' \geq 1$  mientras que las mayores diferencias encontradas para el  $n' = 0$  se deben al potencial del estado B utilizado en el estudio de Loomis y col. [120].

Para poder comparar con los valores experimentales de una forma más precisa, se debe de considerar las reglas selectivas para las transiciones permitidas del dipolo donde  $(\Delta J = 0, \pm 1, 0 \leftrightarrow 0, p \neq p')$ , incluyendo varios valores de J en los cálculos. Aquí, mediante la utilización de la superficie de energía potencial del estado B de la ref. [131], realizamos el cálculo de los niveles vdW del  $\text{HeI}_2$  (B,  $v'=20, n'$ ) para  $J' = 1$  y  $p' = -1$ . Se utiliza un conjunto de bases de 100 funciones tipo DVR en el rango de 2-12 Å, y con 25 valores para el número cuántico rotacional. En la tabla 4.6 se presentan los resultados para  $n'=0-6$  con  $j'$  impar/par así como los datos experimentales [120]. En la figura 4.5a, junto con el potencial promediado del estado B para  $v' = 20$ , se muestran las distribuciones angulares de las autofunciones de los estados  $J' = 1, p' = -1$  y  $j' = \text{impar}$ . En la figura 4.5b se muestran las distribuciones de probabilidad de las funciones de onda, las cuales fueron trasladadas de tal forma que cuando se anula su amplitud corresponde a su valor de energía.

Como puede verse en la figura 4.5a, solo los dos primeros niveles de vdW son localizados esencialmente en el pozo *en forma de T*, mientras que las funciones de onda de los siguientes estados están deslocalizados y se extienden sobre todos los valores angulares con una amplitud importante para configuraciones casi lineales. Como consecuencia significativa, estos estados tienen un solapamiento importante con los isómeros lineales del estado X (se puede ver en figura 4.5b) y por tanto, contribuyen a marcar las características del espectro experimental.

El desplazamiento hacia el azul que aparece en la tabla 4.6 se calcula como la diferencia entre las energías de disociación de los estados iniciales y finales de

$n', J_C^P$	$E_{HeI_2(B, v'=20, n')}$		(B, $v'=20$ ) $\leftarrow$ (X, $v=0$ ) Desplazamiento hacia el azul		
	PES [120]	PES [145] CCSD(T)	Teor. [120] <sup>b</sup>	Teor. [145] <sup>c</sup>	Este trabajo <sup>d</sup>
$0, 0_T^+$	-16.10	-12.35	0.49	2.33	3.16
$1, 0_T^+$	-9.46	-8.27	7.14	6.41	7.24
$2, 0_B^+$	-7.65	-7.64	8.94/8.68	7.04/7.74	7.87/8.08
$3, 0_B^+$	-6.75	-6.83	9.84/9.58	7.85/8.55	8.68/8.89
$4, 0_B^+$	-5.80	-5.86	10.79/10.53	8.82/9.52	9.65/9.86
$5, 0_B^+$	-4.24	-4.24	12.35/12.09	10.44/11.14	11.27/11.48
$6, 0_B^+$	-2.67	-2.57	13.92/13.66	12.11/12.81	12.94/13.15
	Expt. [120]	Este trabajo ( $j'=o/e$ )	Transición ( $n', J^{P'}, j'$ ) $\leftarrow$ ( $n, J^P, j$ )	Este trabajo	Expt. <sup>e</sup>
$0, 1_T^-$	-12.8	-12.32/-12.12	(0, 1 <sup>-</sup> , o) $\leftarrow$ (2, 0 <sup>+</sup> , e)	3.19	3.8
$1, 1_T^-$	...	-8.08/-8.35	(1, 1 <sup>-</sup> , o) $\leftarrow$ (2, 0 <sup>+</sup> , e)	7.44	...
$2, 1_B^-$	-7.9	-7.54/-7.02	(2, 1 <sup>-</sup> , o) $\leftarrow$ (2, 0 <sup>+</sup> , e)/(0, 0 <sup>+</sup> , e)	7.97/8.18	8.7/8.4
			(2, 1 <sup>-</sup> , e) $\leftarrow$ (1, 0 <sup>+</sup> , o)	8.70	
$3, 1_B^-$	-6.8	-5.88/-6.71	(3, 1 <sup>-</sup> , o) $\leftarrow$ (2, 0 <sup>+</sup> , e)/(0, 0 <sup>+</sup> , e)	9.63/9.84	9.8/9.5
			(3, 1 <sup>-</sup> , e) $\leftarrow$ (1, 0 <sup>+</sup> , o)	9.01	
$4, 1_B^-$	-5.7	-5.49/-4.43	(4, 1 <sup>-</sup> , o) $\leftarrow$ (2, 0 <sup>+</sup> , e)/(0, 0 <sup>+</sup> , e)	10.02/10.23	10.9/10.6
			(4, 1 <sup>-</sup> , e) $\leftarrow$ (1, 0 <sup>+</sup> , o)	11.29	
$5, 1_B^-$	-4.2	-2.68/-3.93	(5, 1 <sup>-</sup> , o) $\leftarrow$ (2, 0 <sup>+</sup> , e)/(0, 0 <sup>+</sup> , e)	12.84/13.05	12.4/12.1
			(5, 1 <sup>-</sup> , e) $\leftarrow$ (1, 0 <sup>+</sup> , o)	11.79	
$6, 1_B^-$	-2.2	-2.10/-0.86	(6, 1 <sup>-</sup> , o) $\leftarrow$ (2, 0 <sup>+</sup> , e)/(0, 0 <sup>+</sup> , e)	13.42/13.62	14.4/14.1
			(6, 1 <sup>-</sup> , e) $\leftarrow$ (1, 0 <sup>+</sup> , o)	14.86	

<sup>a</sup> valores de desplazamiento hacia el azul calculados utilizando ambas energías  $D_0^T(X, v=0, n=2)/D_0^L(X, v=0, n=0)$  para los estados de  $n' \geq 2$ . <sup>b</sup> valores de desplazamiento hacia el azul calculados de la PES teórica escalada y datos experimentales del  $E_{HeI_2(B, v'=20, n'=0-6)}$  y  $D_0(X, v=0, n=0-2)$  (ver tablas 1, 2 y 3, de la ref. [120]). <sup>c</sup> valores calculados de desplazamiento hacia el azul de los datos teóricos de  $E_{HeI_2(B, v'=20, n'=0-6)}$  (tabla 4 en ref. [145] y  $D_0(X, v=0, n=0-2)$  (ver tabla 5 en ref. [114]). <sup>d</sup> valores de  $E_{HeI_2(B, v'=20, n'=0-6)}$  de la ref. [130]. <sup>e</sup> valores de desplazamiento hacia el azul calculados de la PES escalada teórica y datos experimentales del  $E_{HeI_2(B, v'=20, n'=0-6)}$  y  $D_0(X, v=0, n=0-2)$  (ver tablas 1, 2 y 3, de la ref. [120]).

Tabla 4.6. Comparaciones de los desplazamientos al azul con valores teóricos previos, y comparaciones con energías experimentales y teóricas, en  $\text{cm}^{-1}$ , para los niveles vdW del HeI<sub>2</sub> (B,  $v'=20$ ) para  $J = 1$ , junto con los valores del espectro del desplazamiento al azul para las transiciones indicadas.

la transición,  $D_0(B, \nu'=20, n') - D_0(X, v = 0, n)$ , teniendo en cuenta las reglas de selección mencionadas previamente. Tomando como base la localización de los dibujos anteriores (figura 4.5a y b), los niveles  $n' = 0$  y  $1$  dan lugar a las transiciones al estado fundamental  $n = 2$  *en forma de T*, mientras que los estados de  $n'$  mayores contribuyen tanto las transiciones lineales como *en forma de T*. En la tabla 4.6, se presentan ambos valores de desplazamiento hacia el azul y se comparan con los obtenidos de estudios experimentales de la ref. [120]. En este estudio se muestra, además, el espectro encontrado entre 8,5 y 14  $\text{cm}^{-1}$ , desplazados del origen de la banda de  $I_2$ , donde se pueden ver 4 picos principales en este intervalo, con el primero localizado de 9,3 a 9,4  $\text{cm}^{-1}$ . Se debe de tener en cuenta que los datos experimentales incluyen varios valores de  $J$ , mientras que para los desplazamientos al azul teóricos solo se cuenta con las transiciones permitidas ( $J' = 1 \leftarrow J = 0$ ), y estos valores se extienden desde 8  $\text{cm}^{-1}$  para  $n' = 2$  a 14,9  $\text{cm}^{-1}$  para  $n' = 6$ . Como puede verse en la tabla 4.6, el acuerdo con los valores experimentales es notable, tanto para las configuraciones *en forma de T* como para las lineales, con una diferencia solo de 0,6  $\text{cm}^{-1}$  para  $n' = 0$  que está justo dentro de las incertidumbres experimentales.

## 4.5. Nueva representación de la PES basado en el método de reproducción del espacio de Kernel Hilbert (RKHS)

Dado el importante papel que juega la PES en la descripción de la dinámica de los sistemas y el hallazgo tanto por cálculos teóricos como experimentales de la existencia de ambos isómeros, lineal y *en forma de T* para el  $\text{HeI}_2$  en su estado fundamental, con muy pequeña diferencia encontrada entre ambas configuraciones, decidimos realizar un nuevo ajuste de los datos *ab initio* CCSD(T) CBS(45) previamente calculados, mediante un método de interpolación basado en la reproducción del espacio de Kernel Hilbert (RKHS) descrito por Ho y Rabitz [88]. Como se ha mencionado previamente, diversos estudios teóricos realizados con técnicas de cluster acoplados CCSD(T) predecían dos mínimos para el estado fundamental del  $\text{HeI}_2$ , lineal y *en forma de T*, con una energía muy cercana entre ambos y una barrera de isomerización baja entre ellos. Así mismo, cálculos de los estados ligados utilizando estas superficies encontraban ambos isómeros siendo la geometría lineal más estable por 0,7  $\text{cm}^{-1}$  [114]. Los estudios experimentales posteriores también encontraban ambos isómeros, pero en este caso la *forma de T* aparecía ligeramente más estable que la forma lineal por tan solo 0,3  $\text{cm}^{-1}$  [120].

Más recientemente, en nuestro estudio teórico descrito previamente, realizado con cálculos CCSD(T) utilizando potenciales efectivos del *core* para el átomo del yodo con un conjunto de bases optimizadas para los electrones de valencia,

encontramos la configuración lineal más estable que la *forma de T* pero con una diferencia muy pequeña entre ambos de tan solo 0.2 cm<sup>-1</sup> [87].

Dada la relativa estabilidad entre ambos isómeros se puso especial atención en la PES. En el ajuste a una función analítica descrito previamente se encontraba una desviación estándar media de 0.1 cm<sup>-1</sup>. Así, la diferencia hallada entre nuestros datos con los datos experimentales más recientemente [120] podrían deberse bien a las deficiencias en el cálculo y/o a la representación analítica de la PES. Por otra parte, métodos *ab initio* de alto nivel como CCSD(TQ) [146] o incluso CCSDT(Q) [147] serían deseables pero resultarían muy caros desde el punto de vista computacional y además, el efecto de incluir substituciones cuadrupolo se estiman en alrededor de 0.5 cm<sup>-1</sup> en las energías de interacción del HeI<sub>2</sub> en los niveles MP4 [87] tal como hemos mencionado previamente.

Se ha visto en la sección anterior, que la representación analítica de la PES descrita reproduce mejor la configuración *en forma de T* que la lineal. Además, como se mencionaba previamente, este sistema del HeI<sub>2</sub> es la única excepción donde la *forma de T* aparece como más estable [102, 117, 118, 120, 125, 126, 148, 149].

Por todo lo expuesto antes, se decidió representar los datos *ab initio* RCCSD(T) del estado fundamental de la molécula del HeI<sub>2</sub> previamente calculados, con una nueva forma basada en un esquema de interpolación en la reproducción del espacio de Kernel Hilbert (RKHS) descrito por Ho y Rabitz. [88]. Esta técnica se ha aplicado en sistemas débilmente ligados [150, 151, 152, 153, 154]. La energía de interacción aplicando este método [88] (como se mencionaba en el capítulo 3) se escribe de la forma siguiente:

$$V(R, \theta; r_k) = \sum_{i=1}^{N_R} \sum_{j=1}^{N_\theta} v_{ij}^k q_1^{2,5}(R_i, R) q_2(y_j, y) \quad (4.4)$$

donde  $y = \cos \theta$ ,  $N_R$  y  $N_\theta$  son el número de puntos *ab initio* calculados en cada coordenada;  $q_1^{n,m}$  y  $q_2$  son funciones Kernel de una dimensión para cada distancia,  $R$ , y ángulo,  $\theta$ , respectivamente.

Las expresiones de estas funciones son:

$$q_1^{n,m}(x, x') = n^2 x_{>}^{-(m+1)} B(m+1, n) {}_2F_1(-n+1, m+1; n+m+1; \frac{x_{<}}{x_{>}}) \quad (4.5)$$

$$q_2(y, y') = \sum_l \frac{(2l+1)}{2} P_l(y) P_l(y') \quad (4.6)$$

donde  $x_{>}$  y  $x_{<}$  son los valores mayor y menor respectivamente. Los superíndices  $n$  y  $m$ , hacen referencia al orden de suavidad de la función y su comportamiento asintótico a grandes distancias.  $B$  es la función beta,  ${}_2F_1$  es la función hipergeométrica Gaussiana y  $P_l$  los polinomios de Legendre siendo  $l = 0, 2, 4, 6, 8$ . Los coeficientes lineales,  $v_{ij}^k$ , se obtienen resolviendo la ecuación 4.4, donde  $V(R_i, \theta_j; r_k)$  son las energías de interacción CCSD(T)/CBS(45) *ab initio* calculadas con el

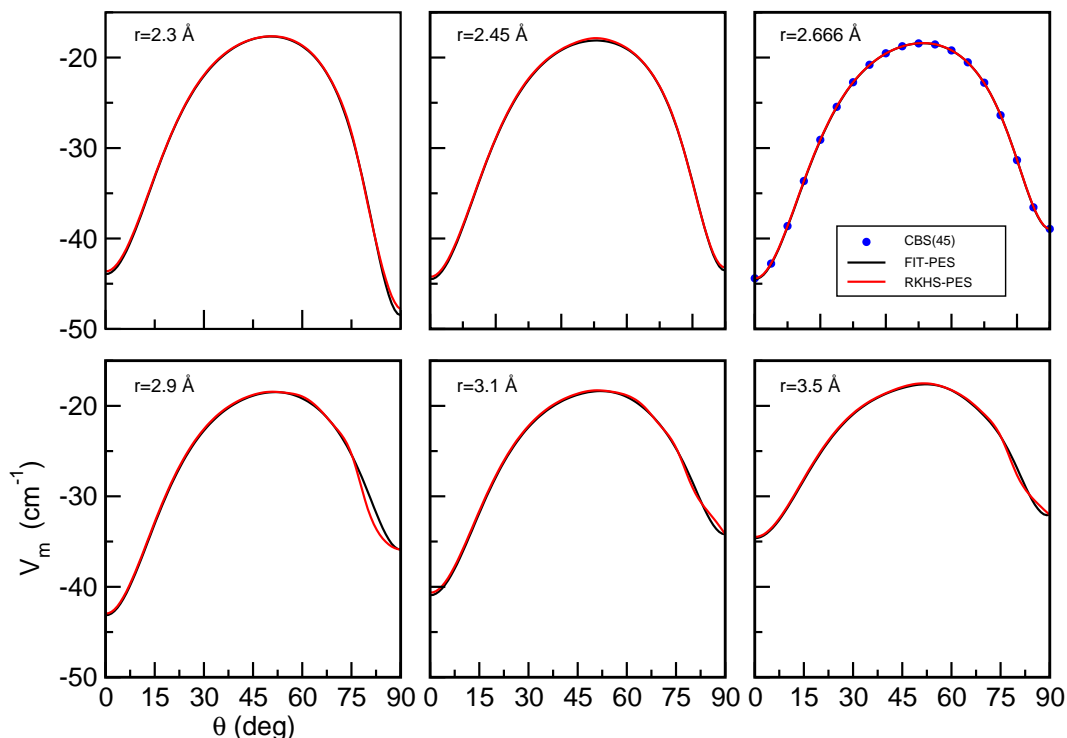


Figura 4.6: Camino de mínima energía para los valores de  $r$  indicados en función de  $\theta$  de las PES de RKHS y la PES analítica del trabajo previamente descrito [87]. Los puntos *ab initio* CCSD(T)/CBS(45) también se dibujan.

correspondiente conjunto de puntos  $(R_i, \theta_j; r_k)$  [87]. Para la representación tridimensional de la PES, se utiliza la interpolación de *splines* cúbicos en la coordenada  $r$ , al igual que en el método de ajuste anterior.

En la figura 4.6 se presenta la comparación de los potenciales, analítico [87] y RKHS [155], para cada valor de  $r$  en función del ángulo  $\theta$ . Se puede ver que el camino de mínima energía entre los dos potenciales mínimos, lineal y *en forma de T*, son muy similares para ambas superficies. En particular, para la *forma de T*, el mínimo se encuentra para un valor de  $r$  pequeño,  $r = 2,30$ , con una energía de  $-47.82 \text{ cm}^{-1}$  para RKHS PES comparado con la energía de la forma analítica,  $-48.47 \text{ cm}^{-1}$ . Para la forma lineal, el mínimo se encuentra en  $r_e = 2,666 \text{ \AA}$  con energías de  $-44.39$  y  $-44.48 \text{ cm}^{-1}$  para las PES de RKHS y analítica, respectivamente. También se ve que para valores mayores de  $r$ , la concordancia entre ambas PES es mejor para las configuraciones lineales y cercanas a la misma mientras que se obtienen algunas desviaciones para las configuraciones *en forma de T* entre los ángulos  $70^\circ$ - $90^\circ$ .

En la figura 4.7 se presentan los dibujos de contornos bidimensional de la superficie RKHS para una  $r$  fija en su distancia de equilibrio,  $r = 2.666 \text{ \AA}$ . Las

configuraciones de los dos mínimos de las PES, configuración lineal y en *forma de T*, tienen una energía en  $-44.39$  y  $-38.95$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Las correspondientes barreras entre ambas configuraciones para  $r=2.666$  Å se encuentran con una energía muy similar de  $-18.40$  y  $-18.42$   $\text{cm}^{-1}$  para las superficies RKHS y analítica respectivamente.

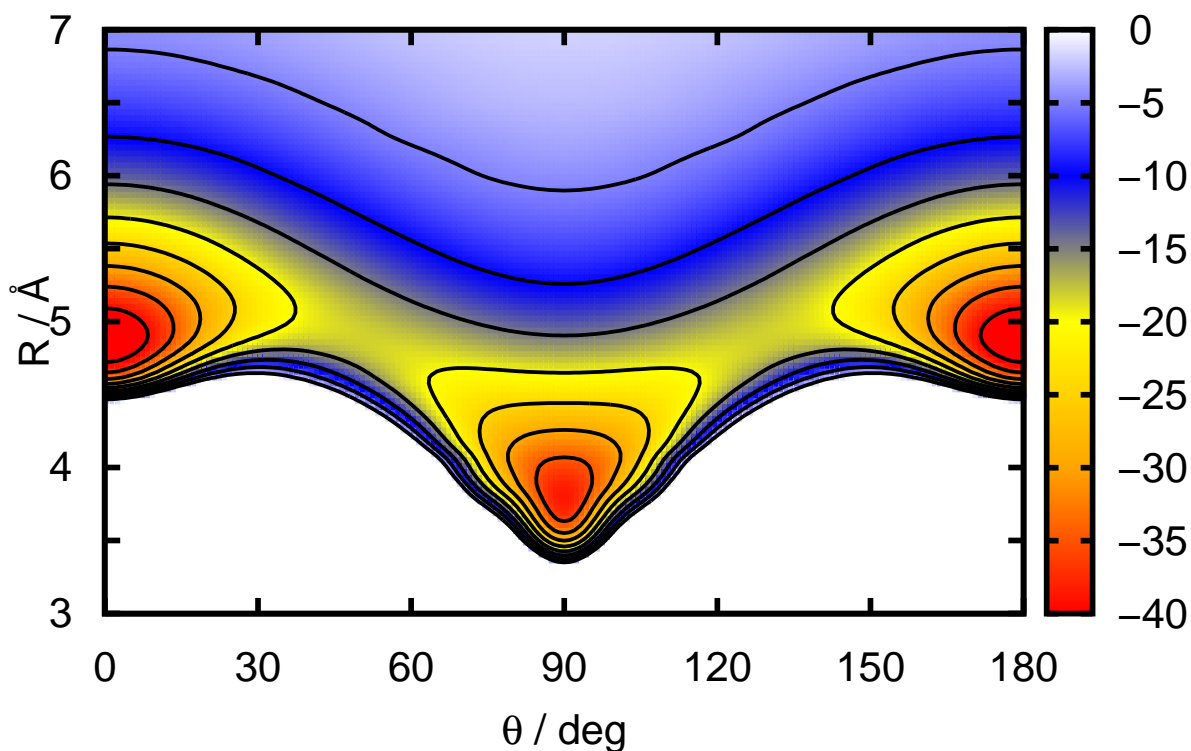


Figura 4.7: Dibujo de contornos bidimensional de la PES RKHS para el HeI<sub>2</sub> en su estado fundamental con la  $r$  fija en la distancia de equilibrio del I<sub>2</sub> de 2.666 Å.

En la tabla 4.7 se muestran las energías *ab initio* CCSD(T)/CBS(45) (para  $r=2.666$  Å) para diversos puntos a lo largo del camino de mínima energía no incluidos en ninguna de las dos representaciones de la PES y se encuentra una desviación estándar de  $0.027$   $\text{cm}^{-1}$  para la PES RKHS comparada con la desviación de  $0.045$   $\text{cm}^{-1}$  encontrada previamente para la PES analítica [87].

$(\theta, R)$	$E_{CBS(45)}$	$V(R, \theta; r=2.666 \text{ \AA})$	$E_{CBS(45)}-V$
(0,4.87)	-44.40	-44.39	-0.011
(5,4.88)	-42.77	-42.76	-0.014
(10,4.93)	-38.63	-38.64	0.006
(15,4.98)	-33.65	-33.65	0.003
(20,5.03)	-29.09	-29.08	-0.010
(25,5.07)	-25.45	-25.44	-0.015
(30,5.09)	-22.73	-22.74	0.009
(35,5.08)	-20.80	-20.83	0.032
(40,5.05)	-19.53	-19.55	0.018
(45,4.99)	-18.75	-18.77	0.016
(50,4.92)	-18.43	-18.42	-0.012
(55,4.82)	-18.55	-18.53	-0.024
(60,4.69)	-19.21	-19.20	-0.011
(65,4.55)	-20.52	-20.56	0.034
(70,4.38)	-22.78	-22.83	0.048
(75,4.20)	-26.37	-26.37	-0.0002
(80,4.01)	-31.34	-31.30	-0.014
(85,3.87)	-36.56	-36.46	-0.097
(90,3.81)	-38.94	-38.95	0.010

Tabla 4.7. Comparación de las energías de interacción CCSD(T)/CBS(45) de la referencia [87] con los valores del potencial RKHS de la ecuación 4.4 a lo largo del camino de mínima energía para el  $\text{HeI}_2$ .

Posteriormente, se ha realizado el cálculo de los estados ligados utilizando la PES RKHS como se ha descrito previamente [87, 154]. En la tabla 4.8 se muestran los 8 niveles vibracionales de menor energía ( $J=0$ ) para la molécula del  $\text{HeI}_2$  utilizando la superficie de RKHS y se compara con los datos, experimentales y teóricos, previamente publicados [87, 114, 120].

$n$	RKHS PES (2D)/( $v=0$ )	ajuste analítico PES [87] (2D)/( $v=0$ )	PES escalada/Expt. [120]
0	-15.727/-15.700	-15.738/-15.713	-16.59/-16.6(6)
1	-15.727/-15.700	-15.738/-15.713	-16.33/-16.3(6)
2	-15.447/-15.414	-15.552/-15.507	-16.33/-16.3(6)
3	-8.300/-8.293	-8.305/-8.300	-8.97/...
4	-7.522/-7.520	-7.527/-7.526	-8.04/...
5	-6.436/-6.433	-6.441/-6.438	-7.03/...
6	-4.597/-4.597	-4.618/-4.617	-5.24/...
7	-1.983/-1.988	-1.994/-1.998	...

Tabla 4.8. Energías de los 8 primeros estados vibracionales del  $\text{HeI}_2(X)$ .

Las energías de cada nivel con los cálculos realizados tanto en 2 dimensiones



como en  $v = 0$  se encuentran muy cercanas entre sí con pequeñas diferencias de aproximadamente  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ . Los estados vibracionales para los tres primeros estados del HeI<sub>2</sub> ( $X, v = 0$ ) se encuentran con unas energías entre  $-15.700$  y  $-15.414 \text{ cm}^{-1}$ . Los dos primeros estados,  $n = 0$  y  $1$  son dos estados degenerados con simetrías par e impar, respectivamente, mientras que el estado,  $n = 2$ , tiene una simetría par.

En la figura 4.8 se muestran las distribuciones de probabilidad para los estados vibracionales vdW para  $n = 0 - 6$ . El estado  $n = 3$  se encuentra con una energía de  $-8.293 \text{ cm}^{-1}$  (impar), para  $n = 4$  de  $-7.520 \text{ cm}^{-1}$  (par),  $n = 5$  con  $-6.433 \text{ cm}^{-1}$  (impar), para  $n = 6$  en  $-4.597$  (par), y para el nivel  $n = 7$  se encuentra con una energía de  $-1.988 \text{ cm}^{-1}$  (impar).

Si se comparan los resultados de los estados ligados obtenidos de ambas superficies (tabla 4.8), se encuentran unos valores muy similares entre sí y al compararlos con los últimos datos experimentales [120] se pueden ver algunas diferencias. La diferencia fundamental es que ambos estudios teóricos, utilizando las dos diferentes superficies de energía potencial, predicen que los dos niveles más bajos corresponden a una configuración lineal y el tercero,  $n = 2$ , se encuentra con una configuración *en forma de T* (figura 4.8). Todos los niveles vibracionales se encuentran por encima de la barrera de isomerización del potencial. Los resultados de la superficie RKHS predicen una pequeña diferencia de energía entre ambas configuraciones de tan solo  $0.29 \text{ cm}^{-1}$ , cuyo valor para la superficie analítica es de  $0.21 \text{ cm}^{-1}$  (se puede ver tabla 4.8). El orden de las configuraciones encontradas en los cálculos teóricos (primero lineal y luego *forma de T*) es el inverso al encontrado en los últimos datos experimentales [120] donde la conformación *en forma de T* aparece ligeramanete más estable que la forma lineal. Utilizando la superficie RKHS se representan igual de bien ambas formas, aunque las energías de enlace y el orden de las configuraciones coinciden de nuevo con la superficie analítica. La diferencia de energía encontrada entre ambas configuraciones utilizando esta última superficie, RKHS, es de  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, y coincide con la estimada por los datos experimentales [120], aunque con un orden opuesto. Hay que tener en cuenta, que la incertidumbre encontrada en este trabajo experimental, de  $0.6 \text{ cm}^{-1}$ , es mayor que la diferencia de energía estimada entre ambos isómeros. También se debe de hacer notar que los cálculos teóricos de ambos isómeros se realizan a una temperatura de  $0 \text{ K}$ , mientras que los experimentales se han llevado a cabo a una temperatura menor de  $1.86 \text{ K}$ , y aunque la diferencia entre ambas temperaturas es muy pequeña, dada la cercanía entre las energías de ambos isómeros, ésta podría jugar un papel importante en su estabilidad y por ello, parte del desacuerdo entre los datos teóricos y experimentales podría deberse a la excitación rotacional del complejo a dicha temperatura realizada en la medida experimental.

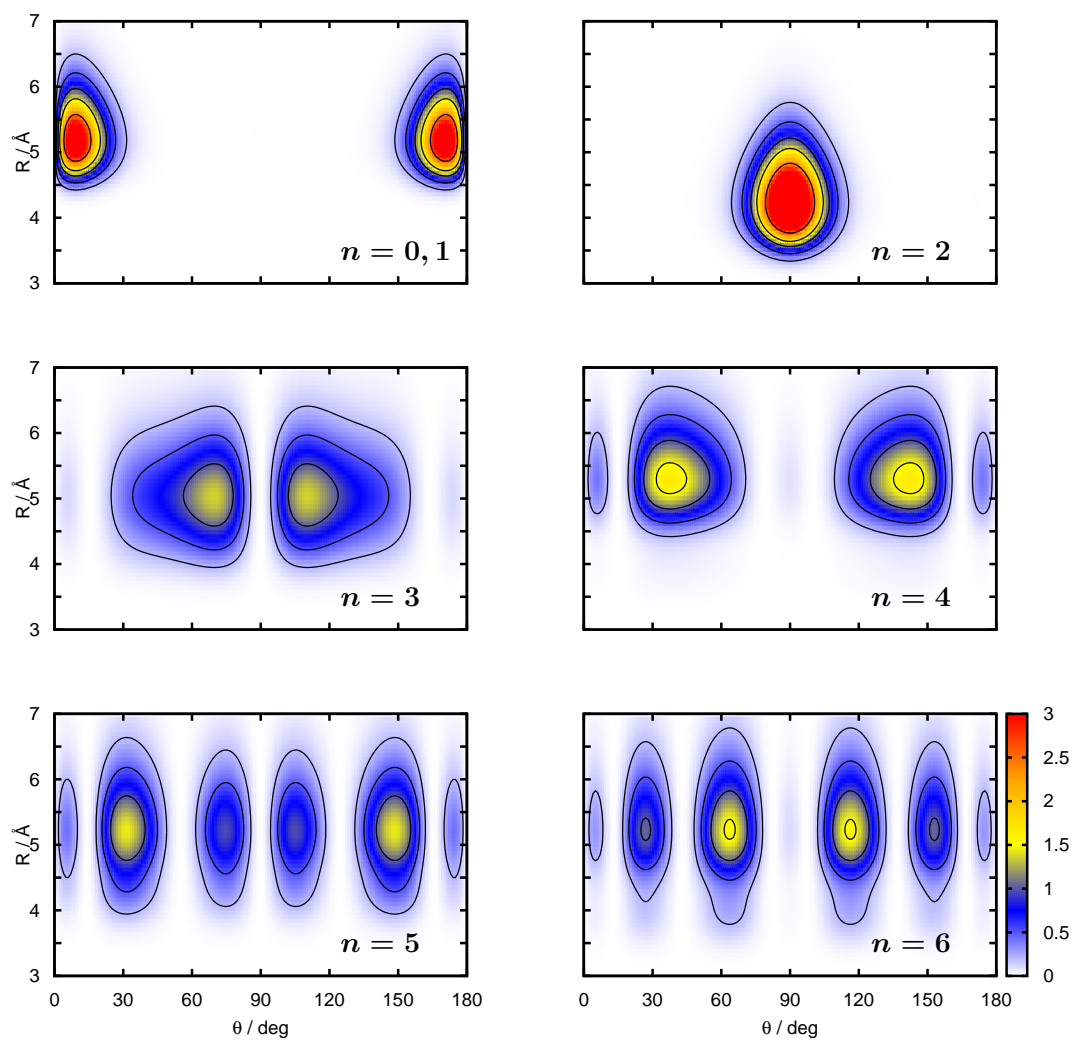


Figura 4.8: Dibujo de contornos de la distribución de la densidad de probabilidad para los 7 niveles vdW vibracionales de menor energía ( $n=0-6$ ) obtenidos utilizando la superficie de energía potencial RKHS para el  $\text{HeI}_2(X, v=0)$



## Capítulo 5

# Complejo de van der Waals formado por el I<sub>2</sub> y Ne

### 5.1. Introducción

Como se mencionaba en el capítulo anterior, se han estudiado muchas combinaciones de gases nobles con moléculas de halógenos, tanto desde el punto de vista teórico como experimental [87, 120, 156, 157, 158]. Aunque se han realizado bastantes estudios teóricos [120, 159, 160, 161, 162, 163], una de las mayores dificultades encontradas ha sido la falta de datos precisos de las superficies de energía potencial.

En la actualidad, se han ido aplicando métodos *ab initio* a dichos complejos vdW débilmente unidos, y se han calculado las PES aplicando cálculos de alto nivel para la estructura electrónica, tanto para su estado fundamental como para estados excitados [87, 131, 148, 145, 164, 165, 166, 167]. Todos estos potenciales predicen la coexistencia de ambos isómeros, en configuración lineal y en *forma de T*, encontrando la estructura lineal como la más estable para la mayoría de ellos [87, 149, 168, 169, 170].

Por otra parte, observaciones experimentales recientes utilizando técnicas como fluorescencia inducida por láser y espectroscopía de bombeo sonda, han permitido describir los espectros de una gran variedad de isómeros lineales de estos complejos  $X \rightarrow B$  [117, 119, 120, 171]. A partir de estos experimentos se han medido las energías de enlace de estos dos isómeros, y en general, se ha encontrado buena concordancia con los valores de los cálculos teóricos en los cuales, para el estado fundamental de estos complejos, el isómero lineal se ha encontrado más fuertemente unido que el de *forma de T*. En este sentido, el sistema HeI<sub>2</sub>, descrito anteriormente, es una excepción [87, 120, 143].

Basándose en el buen acuerdo entre teoría y experimento, realizamos un cálculo teórico del NeI<sub>2</sub> para tratar de entender los efectos que se producen en la energía

de interacción de los isómeros cuando se sustituye el Helio por el Neon.

Como ya se ha mencionado previamente, un punto clave en el estudio de estos sistemas, es la descripción de la superficie de energía potencial. En la bibliografía se encuentran cálculos recientes a nivel de métodos *ab initio* MP2 y también por métodos CCSD(T) [172], para las geometrías lineal y *forma de T* del NeI<sub>2</sub>, pero hasta ahora, no hay más potenciales intermoleculares *ab initio* para este agregado. Sin embargo, a finales de la década de los 70, el grupo de Levy y col. [105] realizaron estudios experimentales de este complejo encontrando su energía de enlace, tanto para el estado fundamental como el excitado B. En estos experimentos se estimaron energías  $D_0$  para el estado X entre 72.4 a 74.7 cm<sup>-1</sup>, y para el estado B en 65 a 67,1 cm<sup>-1</sup>. Posteriormente, se publicaron más datos experimentales de esta molécula [103] situando los valores de las energías de enlace en 65,3 ± 1,0 cm<sup>-1</sup> para el estado fundamental y 57,6 ± 1,0 cm<sup>-1</sup> para el estado B [103]. Además, estos estudios indicaban que la geometría del nivel del punto cero del sistema estaba ligeramente deslocalizada, con una configuración fundamental *en forma de T* y unas amplitudes apreciables para la configuración lineal. Sin embargo, estos trabajos concluyen que es improbable que coexistan dos isómeros dinámicamente estables del NeI<sub>2</sub> en su estado fundamental.

Se ha estudiado también la espectroscopía y dinámica de este complejo, utilizando una suma de pares de los potenciales, y más recientemente, se han calculado las PES intermoleculares del sistema utilizando un potencial de teoría de perturbaciones de primer orden (DIM-PT1) [173]. Estas superficies, DIM-PT1, se construyeron teniendo en cuenta la topología del doble mínimo tanto para los estados X como B y encontraban una energía para *la forma de T* en - 74.7 cm<sup>-1</sup>, mientras que la lineal estaba en - 52.6 cm<sup>-1</sup>. Como se menciona previamente, los cálculos *ab initio* recientes MP2 y CCSD(T), han encontrado energías comprendidas entre - 82.4 y - 117.1 cm<sup>-1</sup> para la forma lineal, hallando para la *forma de T* valores comprendidos entre - 81.2 y - 89.7 cm<sup>-1</sup> [172]. Desafortunadamente, no hay más datos publicados sobre esta molécula.

Por ello, realizamos un cálculo *ab initio* de alto nivel de precisión para intentar determinar la superficie potencial del sistema, y poder así compararlo con los resultados de la molécula del HeI<sub>2</sub> y complejos similares. Así mismo, estas superficies de energía potencial de moléculas triatómicas, pueden ser utilizadas para construir potenciales de complejos más grandes formados por varios gases nobles con dihalógeno y así estudiar su espectroscopía, así como los efectos de solvatación en fase gas y la fotodinámica [129, 174, 175, 176, 177].

## 5.2. Método de los cálculos

Los cálculos se han realizado utilizando el paquete informático MOLPRO [80]. Se ha utilizado el método *coupled cluster* de espín restringido con excitaciones simples y dobles y con perturbaciones de las triples RCCSD(T). El error de

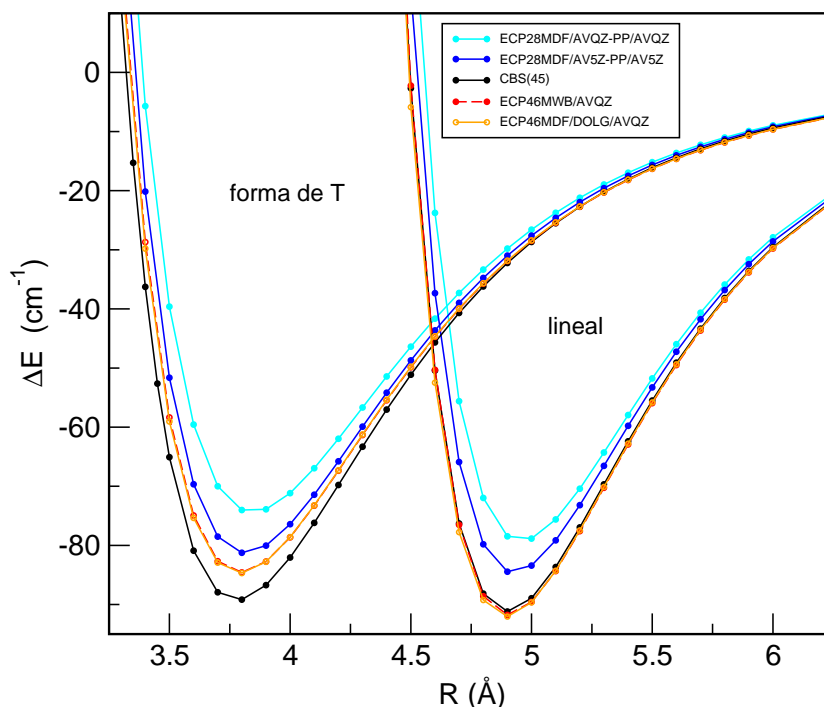


Figura 5.1: Energías de interacción CCSD(T) y CBS(45) para las configuraciones lineal y forma de T para  $r=2.666$  Å utilizando los potenciales de *core* efectivos indicados y los conjuntos de base para el  $\text{NeI}_2(\text{X})$ .

superposición de base se ha corregido, como en el capítulo anterior, por el método de counterpoise [81] para cada configuración molecular. Para describir la superficie de potencial se han utilizado las coordenadas de Jacobi para el sistema  $\text{NeI}_2$  ( $r, R, \theta$ ), donde  $R$  es la distancia entre el átomo de Ne y el centro de masa del  $\text{I}_2$ ,  $r$  es la longitud de enlace del  $\text{I}_2$  y  $\theta$  es el ángulo formado entre los vectores  $R$  y  $r$ . Los efectos relativistas escalares se han tenido en cuenta utilizando potenciales efectivos de *core* para los átomos de yodo.

Se han comparado los resultados obtenidos mediante la realización de cálculos de gran *core* utilizando ECP46MWB [132] y ECP46MDF [134] junto con el conjunto de bases asociadas [133], con los resultados obtenidos utilizando cálculos de pequeño *core* con ECP28MDF [76] utilizando, como conjunto de bases, las aumentadas en correlación, aug-cc-pVQZ-PP y aug-cc-pV5Z-PP, optimizadas por Peterson y col. [76].

En los cálculos de gran *core* se tuvieron en cuenta los efectos de correlación *core*-valencia utilizando los potenciales de polarización del *core* mientras que los efectos *core*-*core* y *core*-valencia no se tuvieron en cuenta en los cálculos de pequeño *core*. Para el átomo de Ne se utilizó el correspondiente conjunto de bases de aug-cc-pV(Q/5)Z.

En la figura 5.1 se comparan las energías de interacción de RCCSD (T) con ECPs de pequeño y gran *core* con los diferentes conjuntos de base. Para los cálculos de pequeño *core*, dada la disponibilidad de conjuntos de bases correlativas, permite extrapolar las energías al límite (aproximado) de conjunto de bases completa (CBS(45)). La extrapolación de las energías de correlación se ha realizado, al igual que en el sistema anterior, utilizando la expresión de Schwartz [137],  $E_X = E_{\text{CBS}} + \frac{A}{X^3}$  siendo el conjunto de bases la aug-cc-pVXZ (siendo X= 4 y 5).

Se puede ver que utilizando los potenciales efectivos de gran *core* se obtiene una energía de interacciones más bajas que con pequeño *core*, y en particular la energía extrapolada CBS(45) se asemeja muy bien con los valores obtenidos para los cálculos de gran *core*. Las energías calculadas con CBS(45) se hallan ligeramente mayores para las configuraciones lineales, mientras que para la *forma de T* se encuentran más diferencias, tanto para la parte atractiva como la repulsiva. Basado en estas comparaciones, así como los resultados mejores de CCSD(T) obtenidos para las constantes espectroscópicas de I<sub>2</sub> [131], se decidió realizar los cálculos con pseudopotenciales de pequeño *core*, ECP28MDF, junto con la aug-c-pVQ5Z-PP para los átomos de yodo [76], así como el conjunto de bases, aug-cc-pVq5Z, para el átomo de Ne. Las energías de interacción CCSD(T)/CBS(45) se han obtenido aplicando el esquema de extrapolación de dos puntos mencionado previamente [137]. Las energías intermoleculares se han calculado para el rango de distancia  $R$  comprendido entre 2.7-11 Å, mientras que los 7 ángulos estudiados están comprendidos entre 0° y 90° (0, 15, 30, 45, 60, 75 y 90), y se han considerado 6 valores diferentes de longitud de enlace del I<sub>2</sub> ( $r = 2.30, 2.45, 2.666, 2.90, 3.10, \text{ y } 3.50$  Å). Finalmente, el número total de puntos calculados fue de 1653.

En la figura 5.2 se muestran las energías de interacción *ab initio* CBS(45) para los ángulos  $\theta=0$  y 90° y para todos los valores de  $r$  estudiado. Como se puede ver, la interacción para las configuraciones *en forma de T* se hace menos atractiva cuando  $r$  aumenta mientras que la interacción en las configuraciones lineales está menos afectada, y desplazadas dichas configuraciones a mayores distancias intermoleculares.

### 5.3. Generación de la PES tridimensional

Para representar la PES de NeI<sub>2</sub> se ha utilizado los dos métodos descritos en el capítulo anterior aplicados al sistema HeI<sub>2</sub>. El primero se basa en un proceso de ajuste a una función analítica mientras que el segundo es un proceso de interpolación, descrito por Ho y Rabitz [88].

Como se mencionaba en el capítulo anterior, en el método basado en el ajuste, se utiliza una expansión en polinomios de Legendre para representar la PES. Los coeficientes se obtienen por el método de colocación ajustando los datos

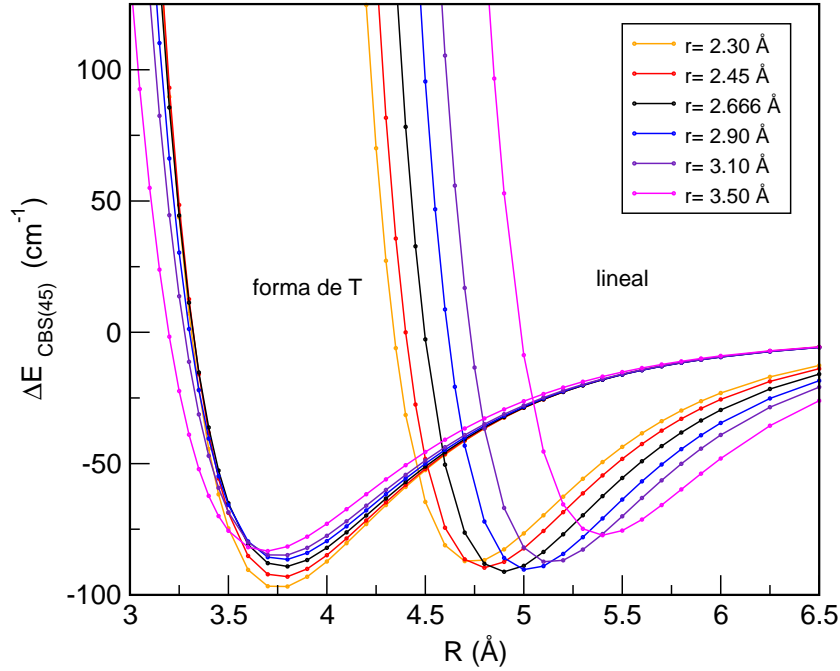


Figura 5.2: CBS(45) Energías de interacción para la configuración lineal y *en forma de T* en función de la distancia de enlace,  $r$ , de  $\text{NeI}_2$ .

CCSD(T)/CBS(45) *ab initio* a una combinación de funciones tipo Morse + funciones vdW descrito previamente (ver ecuación 3.4 y 4.2) utilizando un ajuste de mínimos cuadrados. Los datos ajustados con 5 parámetros,  $\alpha_{p=0-4}^{jk}$ , se muestran en la tabla 5.1 junto con la desviación estándar para cada ángulo. Para la distancia intermolecular,  $r=3.50$  Å, nos encontramos con un problema de convergencia de la PES para valores del ángulo comprendidos entre  $77^\circ$  y  $88^\circ$ , por lo que posteriormente, solo incluimos los 5 primeros valores, excluyendo el valor  $r=3.50$  Å, en la representación de la superficie.

Para todos los puntos calculados hallamos una desviación media de  $0.272 \text{ cm}^{-1}$  con una desviación estándar máxima de  $0.471 \text{ cm}^{-1}$ . Dichas desviaciones son mayores a las encontradas en el ajuste analítico del sistema  $\text{HeI}_2$  donde encontramos una desviación máxima de  $0.34 \text{ cm}^{-1}$  y una desviación media de  $0.0445 \text{ cm}^{-1}$ . A pesar de esto, el potencial parametrizado representa muy bien los datos *ab initio* especialmente para las configuraciones *en forma de T* y cercanas a la misma (tabla 5.1).

En el segundo método de representación de la PES se sigue el procedimiento basado en el método de RKHS [88] descrito anteriormente para el  $\text{HeI}_2$  donde la energía de interacción se escribía en la ecuación 4.4.



$r=2.30 \text{ \AA}$						
$\theta(\text{deg})$	$\alpha_0^{j1}$	$\alpha_1^{j1}$	$\alpha_2^{j1}$	$\alpha_3^{j1}$	$\alpha_4^{j1}$	$\sigma^{j1}$
0	173.824	1.8267	4.47097	1.39095(06)	-4.65276(07)	0.3062
15	158.934	1.78131	4.48904	1.33788(06)	-4.67316(07)	0.2587
30	228.386	1.70709	4.29457	1.40755(06)	-5.9653(07)	0.2603
45	0.0290229	1.58007	7.15093	38295.8	2.58279(07)	0.2766
60	0.00298049	1.53287	7.7605	119746	1.68924(07)	0.2491
75	0.00889258	1.56687	7.01879	239189	7.99529(06)	0.1737
90	0.00440543	1.63435	6.9144	271940	5.26741(06)	0.1737
$r=2.45 \text{ \AA}$						
$\theta$	$\alpha_0^{j2}$	$\alpha_1^{j2}$	$\alpha_2^{j2}$	$\alpha_3^{j2}$	$\alpha_4^{j2}$	$\sigma^{j2}$
0	183.128	1.81845	4.52698	1.53326(06)	-5.37321(07)	0.3313
15	172.105	1.77232	4.53472	1.48023(06)	-5.48449(07)	0.3132
30	263.441	1.70133	4.30653	1.59103(06)	-7.14383(07)	0.3149
45	0.909301	1.58001	6.08535	82624.7	2.29213(07)	0.3279
60	0.0434275	1.52446	6.92076	117322	1.73016(07)	0.2871
75	0.0193135	1.54647	6.82574	235054	8.32499(06)	0.1937
90	0.0161707	1.60739	6.57044	281684	5.04102(06)	0.1744
$r=2.666 \text{ \AA}$						
$\theta$	$\alpha_0^{j3}$	$\alpha_1^{j3}$	$\alpha_2^{j3}$	$\alpha_3^{j3}$	$\alpha_4^{j3}$	$\sigma^{j3}$
0	161.553	1.80508	4.67123	1.60491(06)	-5.57336(07)	0.3179
15	166.987	1.75744	4.64862	1.62232(06)	-6.23034(07)	0.2975
30	245.751	1.68831	4.42118	1.70904(06)	-7.88589(07)	0.2660
45	2.83545	1.57035	5.7815	103749	2.14981(07)	0.3406
60	0.0496247	1.50238	6.95699	77929.8	1.97378(07)	0.3188
75	0.0114288	1.51962	7.06772	235402	8.73127(06)	0.1898
90	0.00365298	1.57496	7.10362	298385	4.75624(06)	0.1298
$r=2.90 \text{ \AA}$						
$\theta$	$\alpha_0^{j4}$	$\alpha_1^{j4}$	$\alpha_2^{j4}$	$\alpha_3^{j4}$	$\sigma^{j4}$	
0	162.734	1.78467	4.79153	1.8197(06)	-6.75523(07)	0.3374
15	183.339	1.73604	4.73779	1.90446(06)	-8.05202(07)	0.3140
30	374.669	1.67035	4.37147	2.26275(06)	-1.18924(08)	0.3419
45	0.0326247	1.54306	7.34531	-122971	3.91605(07)	0.3764
60	0.0266302	1.47596	7.26155	26409.6	2.29711(07)	0.3647
75	0.00211437	1.49281	7.70182	237758	9.05437(06)	0.1842
90	0.0197231	1.54414	6.61209	315800	4.13142(06)	0.1217
$r=3.10 \text{ \AA}$						
$\theta$	$\alpha_0^{j5}$	$\alpha_1^{j5}$	$\alpha_2^{j5}$	$\alpha_3^{j5}$	$\alpha_4^{j5}$	$\sigma^{j5}$
0	113.971	1.77269	5.00424	1.65074(06)	-5.38237(07)	0.2539
15	183.469	1.71671	4.8415	2.10503(06)	-9.47242(07)	0.3226
30	336.727	1.65371	4.49392	2.37018(06)	-1.28192(08)	0.3320
45	0.043176	1.52646	7.33926	-185376	4.41574(07)	0.4061
60	0.00532763	1.458	7.87866	13023	2.48385(07)	0.3576
75	0.00671159	1.47185	7.36351	244658	8.87129(06)	0.1760
90	0.051015	1.52056	6.32362	329171	3.49905(06)	0.1235

Tabla 5.1 Parámetros para el potencial analítico  $V(R, \theta_j; r_k)_{j=1-7, k=1-5}$  del sistema NeI<sub>2</sub>.  $\sigma^{jk}$  es la desviación estándar parcial para cada valor de  $\theta_j$  y  $r_k$ . Las distancias están en  $\text{\AA}$  y energías en  $\text{cm}^{-1}$ .

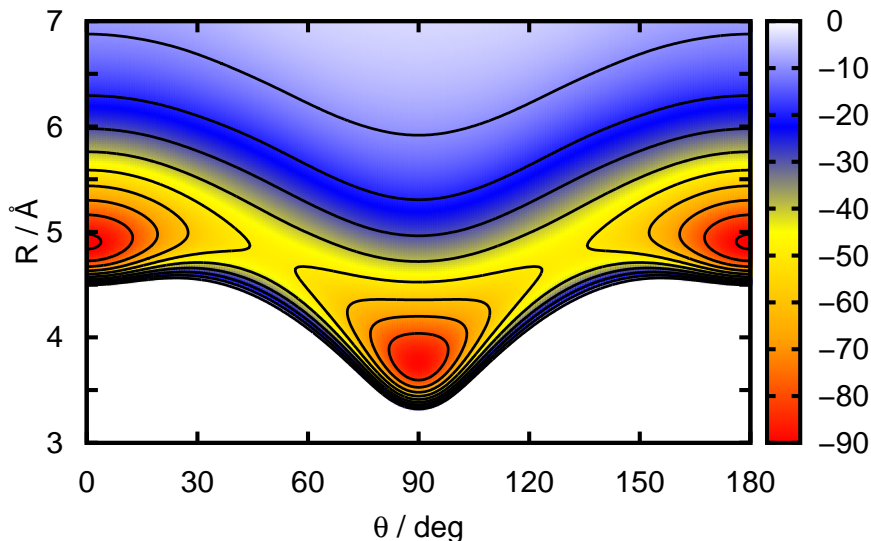


Figura 5.3: Gráfica de contornos bidimensional de la PES analítica del  $\text{Ne-I}_2(\text{X})$  en el plano  $\theta$  y  $R$ . La distancia de enlace de  $\text{I}_2$  está fija a  $2.666 \text{ \AA}$ .

Para la representación tridimensional de las PES en ambos casos se utiliza una interpolación de *splines* cúbicos en la coordenada  $r$ .

En la figura 5.3 se presentan los contornos de la superficie de energía potencial del  $\text{NeI}_2$  para el valor de  $r=2.666 \text{ \AA}$ . La superficie presenta dos mínimos para una configuración lineal y *en forma de T* con profundidades muy similares.

En la figura 5.4 se muestra el camino de mínima energía entre los mínimos de potencial obtenidos a partir de la superficie analítica parametrizada en comparación con los valores calculados *ab initio* CCSD(T)/CBS(45). Para ambas superficies (modelo analítico y de interpolación RKHS) la *forma de T* se alcanza para valores de  $r$  más pequeños ( $r = 2.30 \text{ \AA}$ ) con un mínimo de  $-97.23 \text{ cm}^{-1}$  siendo  $-97.34 \text{ cm}^{-1}$  para el modelo de RKHS mientras que para la forma lineal, se acerca a la distancia de I-I de equilibrio ( $r=2.666 \text{ \AA}$ ). A esta distancia, la forma lineal se encuentra con una energía mínima de potencial situada en  $-91.31 \text{ cm}^{-1}$  para el modelo analítico (siendo de  $-90.75 \text{ cm}^{-1}$  para el modelo RKHS) a una distancia,  $R$ , de  $4.90 \text{ \AA}$ , mientras que la *forma de T*, se encuentra con una energía de  $-89.14 \text{ cm}^{-1}$  siendo de  $-88.89 \text{ cm}^{-1}$  para el modelo de RKHS en  $R=3.78 \text{ \AA}$ . La barrera entre ambos mínimos se encuentra a una energía de  $-49.21 \text{ cm}^{-1}$  (siendo de  $-48.91 \text{ cm}^{-1}$  para el modelo de RKHS) a una distancia,  $R$ , de  $4.77 \text{ \AA}$  y un  $\theta$  cercano a  $50^\circ$ .

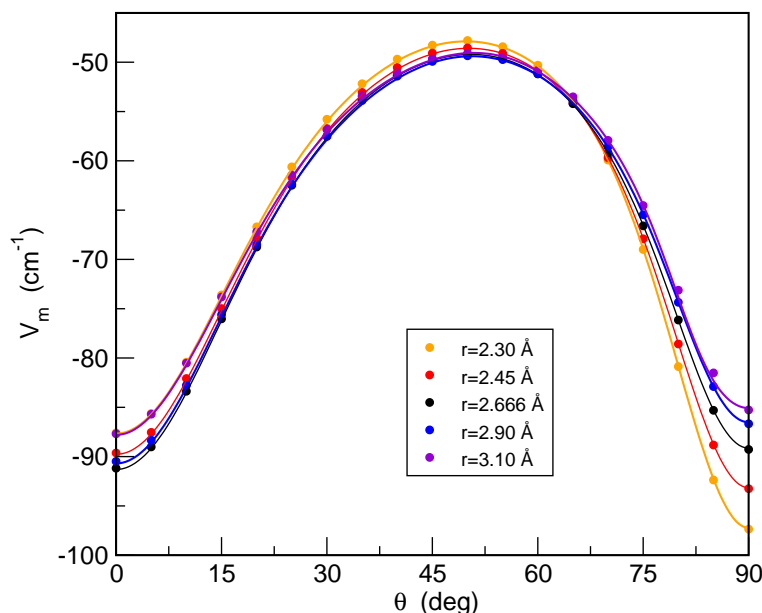


Figura 5.4: Valores mínimos de energía obtenidos del potencial parametrizado junto con la correspondiente energía de interacción CCSD(T)/CBS(45) en función de  $\theta$  y  $r$ .

Para ver la precisión de ambas representaciones de la PES, se comparan con puntos extra *ab initio* CCSD(T)/CBS(45) calculados a lo largo del camino de mínima energía no incluidos en los esquemas de ajuste o interpolación. Encontramos, con estos puntos extra, una desviación estándar media de  $0.15 \text{ cm}^{-1}$  para el ajuste analítico y de  $0.11 \text{ cm}^{-1}$  con el modelo de interpolación de RKHS.

En el estudio reciente de Pakhira y col. [172] encontraron valores de mínimos de energía para el NeI<sub>2</sub> comprendidos entre  $82.4\text{-}117.1 \text{ cm}^{-1}$  y  $81.2\text{-}89.7 \text{ cm}^{-1}$  calculado con métodos MP2 y CCSD(T) para la configuración lineal y *en forma de T*, respectivamente. En este trabajo [172], encuentran un amplio rango en los valores del mínimo que dependen, fundamentalmente, del conjunto de bases utilizado. La diferencia encontrada entre los dos mínimos de potencial con cálculos CCSD(T) y el conjunto de bases más grande empleado es de  $21.3 \text{ cm}^{-1}$ .

Dado que no hay más estudios *ab initio* publicados para el NeI<sub>2</sub> solo queda compararlo con los datos del estudio semiempírico publicado [173] utilizando la aproximación DIM-PTI, así como estudios previos experimentales del grupo de Levy y col. [105]. En el estudio semiempírico con el método DIM-PTI, encuentran un mínimo global de energía correspondiente a *la forma de T* en  $74.7 \text{ cm}^{-1}$  y un segundo mínimo correspondiente a la forma lineal, a  $11.9 \text{ cm}^{-1}$  mayor. Por otro lado, en el estudio experimental mencionado, solo encuentran un rango de energía mínima comprendida entre los valores  $84.5\text{-}86.4 \text{ cm}^{-1}$  asignada a una geometría

en forma de  $T$ . Los valores que nosotros encontramos, difieren a los estimados previamente en los trabajos mencionados respecto a la configuración lineal del sistema. Sobre la geometría en forma de  $T$ , se encuentra una mejor concordancia con los estudios previos experimentales, así como en estudios tanto teóricos como experimentales de complejos similares [87, 120, 123, 171].

## 5.4. Cálculo de los estados ligados y resultados

Como hemos presentado previamente, los niveles ligados vdW y las correspondientes funciones de onda se calculan por un método variacional mediante diagonalización del Hamiltoniano vibracional medio del sistema.

$$H_v = \langle \chi_v | H | \chi_v \rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu_1 R^2} + V_{v,v}(R, \theta) + E_{I_2}(v) + \frac{B_v \hat{j}^2}{\hbar^2} \quad (5.1)$$

donde  $E_{I_2}(v)$  y  $\chi_v(r)$  son los autovalores y autofunciones del hamiltoniano diatómico  $\hat{H}_{I_2}$  obtenido por resolución de la ecuación de Schrödinger unidimensional utilizando el potencial del estado fundamental del  $I_2$  del cálculo previo con el sistema  $\text{HeI}_2$  [87].  $\hat{l}$  and  $\hat{j}$  son los operadores de los momentos angulares asociados a los vectores  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{r}$ , respectivamente, obteniendo un momento angular total  $\hat{J} = \hat{l} + \hat{j}$ .

$V_{v,v}(R, \theta) = \langle \chi_v | V(R, \theta, r) | \chi_v \rangle$  es el potencial intermolecular promedio de vdW del  $\text{NeI}_2$  sobre las autofunciones vibracionales del  $I_2$ , con  $v = 0$ , y  $B_v$  es la constante rotacional media de  $I_2$ .

En la figura 5.5 se representa el camino de mínima energía del potencial medio vibracional,  $V_{00}$ , obtenido mediante el ajuste o el método de RKHS. Ambas curvas son muy similares, con pequeñas diferencias entre ambos para la forma lineal y algo mayores para la configuración en forma de  $T$ . Estas pequeñas diferencias influyen en la representación del potencial en las propiedades de los estados vibracionales de la molécula.

El Hamiltoniano se representa con un conjunto de bases tridimensional finito (ver ecuación 5.2): en la coordenada  $R$  se utilizan 140 DVR funciones en el rango comprendido entre  $R=2.85 - 12 \text{ \AA}$ . Para el ángulo,  $\theta$ , se utilizan los polinomios de Legendre ortonormales ( $P_j(\cos \theta)$ ) como funciones de base, con un total de 80 valores de rotación diatómica  $j$ , para ambas simetrías par e impar. Para la coordenada,  $r$ , se utilizan 61 puntos de cuadratura gaussiana en el rango comprendido entre  $2.2-3.4 \text{ \AA}$ , y se diagonaliza posteriormente alcanzando una convergencia en las energías de los estados ligados del orden de  $10^{-6}$ .

En la tabla 5.2 se muestran los 9 estados vdW de energías de vibración más bajos para el  $\text{NeI}_2(X, v=0)$  para  $J = 0$ , tanto para las PES de la forma analítica

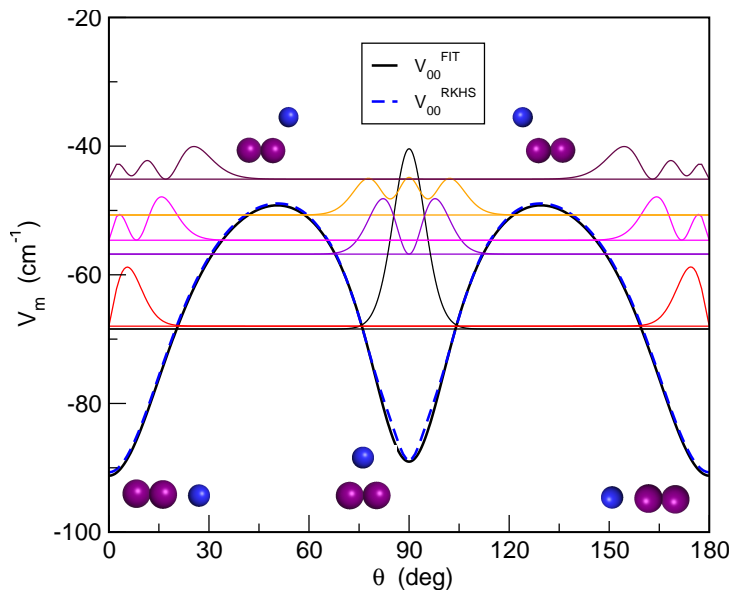


Figura 5.5: Camino de mínima energía de los potenciales promedio vibracionales  $V_{v,v}$  del  $\text{Ne-I}_2(X, v=0)$  en función del ángulo  $\theta$  obtenido por el ajuste analítico, y de la interpolación de RKHS. Se dibujan también las energías y distribuciones de probabilidad angular de los 8 niveles intermoleculares de vdW más bajos para  $J=0$  de la PES RKHS.

como para la obtenida por el procedimiento de RKHS.

En la figura 5.5 se dibuja la distribución de probabilidad angular para los estados calculados del  $\text{NeI}_2(X, v=0)$  para  $J=0$ , para ambas PES (analítica y RKHS). En las figuras 5.6 y 5.7, se representa la probabilidad de distribución bidimensional  $D(\theta, R)$  utilizando la PES del RKHS y analítica, respectivamente.

El nivel vibracional de la energía de punto cero,  $n=0$ , se obtiene a unas energías de  $-69.62$  y  $-68.43 \text{ cm}^{-1}$  con un valor medio de  $R_0$  de  $3.91/3.93 \text{ \AA}$  para la superficie analítica y RKHS, respectivamente, correspondiendo a un isómero *en forma de T*. Los dos siguientes estados vibracionales,  $n=1$  (par) y  $n=2$  (impar), se espera que sean degenerados con unas energías de  $-68.56$  y  $-67.98 \text{ cm}^{-1}$  para dichas superficies respectivamente, localizados en configuraciones lineales, con  $R_0$  de  $5.01/5.02 \text{ \AA}$ . La diferencia de energía encontrada entre el estado fundamental y los dos niveles siguientes degenerados ( $n=1, 2$ ) es muy pequeña ( $1.05$  y  $0.45 \text{ cm}^{-1}$  para la superficie analítica y RKHS) lo que parece indicar la coexistencia de los dos isómeros estables, lineal y en *forma de T*, para la molécula del  $\text{Ne-I}_2$ , a bajas temperaturas.

$n$	Este trabajo ( $v=0$ )			Expt. [103, 178]
	Ajuste analítico PES	RKHS PES	DIM-PT1 PES [173]	
0	-69.618	-68.432	-58.454	$-65.3 \pm 1.0$
1	-68.564	-67.980	-49.649	$-72 \pm 3$
2	-68.564	-67.980	-43.680	
3	-58.010	-56.787	-38.805	
4	-55.150	-54.634	-38.805	
5	-55.150	-54.634	-	
6	-51.254	-50.713	-	
7	-45.750	-45.134	-	
8	-45.599	-45.134	-	

Tabla 5.2 Energías para los niveles vdW vibracionales indicados del  $\text{NeI}_2(\text{X})$ .

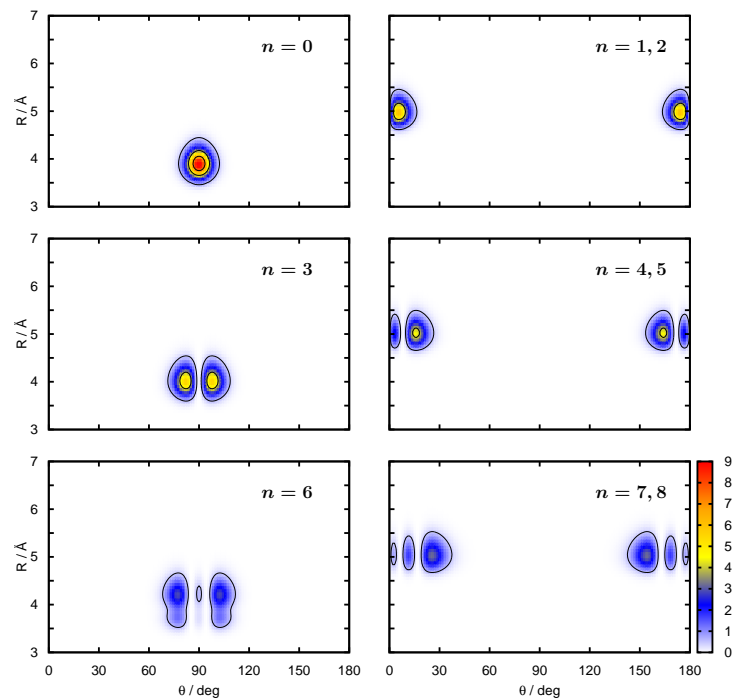


Figura 5.6: Dibujo de contornos de la densidad de probabilidad de distribución para los niveles indicados de vdW utilizando las PES de RKHS para el complejo  $\text{Ne-I}_2(\text{X}, v=0)$ .

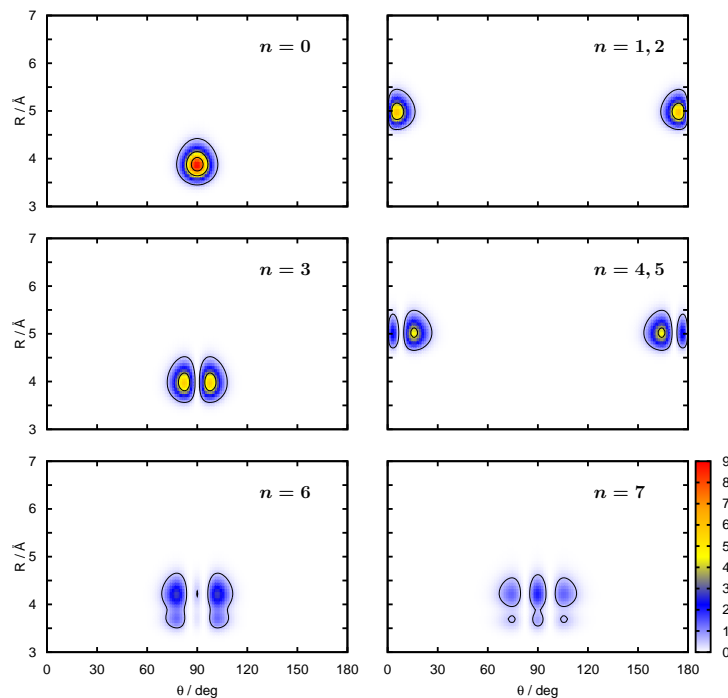


Figura 5.7: Igual que en la figura 5.6 pero utilizando el modelo de PES analítico para el  $Ne-I_2(X, v=0)$

La diferencia de energía estimada entre ambos isómeros es mayor para el modelo de superficie analítica que el modelo basado en RKHS. Se encuentran pequeñas diferencias en ambas superficies potenciales siendo más pequeñas para la forma lineal que para la forma de  $T$ . En la figura 5.5 como en la tabla 5.3, se puede ver que para la forma lineal la superficie analítica predice un mínimo de energía de  $0.52 \text{ cm}^{-1}$  más bajo que el encontrado para la superficie de RKHS. Para la configuración en forma de  $T$ , se encuentra un mínimo menor para la superficie de RKHS, en  $0.23 \text{ cm}^{-1}$ , aunque este pozo del potencial parece ser menos anarmónico que el del modelo de la superficie analítica. Estas diferencias se encuentran para los estados vibracionales más bajos ( $n = 0, 1, 2$ ) mientras que las correspondientes autofunciones no se ven afectadas (ver figuras 5.6 y 5.7).

Para el estado vibracional,  $n = 3$ , la energía se encuentra en  $10.5 \text{ cm}^{-1}$  y  $11.2 \text{ cm}^{-1}$  por encima del estado vibracional  $n = 0$  para la superficie analítica y RKHS, respectivamente, y cuando se estudian niveles mayores, como el  $n = 6$ , las energías halladas por ambas superficies son de orden similar. Esto pueden asignarse a los movimientos de torsión y elongación en la forma de  $T$  ( $n=3$  y  $6$ ) o lineal ( $n=4$  y  $5$ ), con las frecuencias anarmónicas para el modo *bending* de  $11.6$  y  $13.5 \text{ cm}^{-1}$ , en los pozos de potencial en forma de  $T$  y lineal respectivamente (se puede ver en la tabla 5.2 y figuras 5.6 y 5.7). De manera contraria, para el estado vibracional  $n = 7$ , se encuentran diferencias en ambas superficies. Para la superficie de RKHS,

NeI <sub>2</sub>	Lineal		barrera	forma de T	
	$D_e/D_0$	$R_e/R_0$	$E^*/(R,\theta)$	$D_e/D_0$	$R_e/R_0$
CBS(45)/PES analítica ( $v=0$ )	91.22/68.56	4.91/5.01	-49.21/(4.77,50.3)	89.04/69.62	3.78/3.91
CBS(45)/PES RKHS( $v=0$ )	90.70/67.98	4.91/5.02	-49.01/(4.72,52.7)	88.81/68.43	3.78/3.93
MP2/CCSD(T) [172]	82.3–117.1/74.3–109.5	4.87–5.03/-	–	81.2–89.7/73.1–80.7	3.77–3.87/-
DIM-PT1 PES ( $v=0$ ) [173]	52.6/38.8	~5.0/-	~-38.0/~(5.2,40.0)	74.7/58.5	~4.1/-
Experimento [105]	–	–	–	84.5–86.4/72.4–74.7	–
Experimento [103]	–	–	–	–/64.3–66.3	–
Experimento [178]	–/72±3.0	–	–	–/65.3±1.0	–

Tabla 5.3 Energías de enlace ( $D_e$  y  $D_0$  en  $\text{cm}^{-1}$ ), barrera de isomerización, distancias de equilibrio y de vibración promedia (en Å) del sistema Ne-I<sub>2</sub>(X, $v=0$ ).

los niveles vibracionales,  $n = 7$  y  $n = 8$ , corresponden a un par degenerado de niveles de energía en  $-45.134 \text{ cm}^{-1}$  asignado a excitación de modo *bending* del isómero lineal, mientras que en la superficie del modelo analítico, el nivel  $n = 7$  se encuentra con una energía de  $-45.75 \text{ cm}^{-1}$  y corresponde al sobretono de *bending-stretching* del isómero *en forma de T*. El estado  $n = 8$ , se encuentra con una energía  $0.15 \text{ cm}^{-1}$  mayor asignado, en este caso, al igual que en la superficie de RKHS, a excitaciones *bending* del isómero lineal. Estos estados se encuentran con energías justo por encima de la barrera del potencial de isomerización entre la forma lineal y *la forma de T*, y su valor más alto de  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  en el caso de la superficie de RKHS podría influir en su comportamiento.

En la tabla 5.3 se muestran los datos de las superficies de energía potencial calculados con el método CCSD(T)/CBS(45) y se comparan con los datos previos publicados tanto teóricos como experimentales. El primer valor experimental de la energía de enlace del NeI<sub>2</sub> del estado fundamental se estimó en un rango comprendido entre  $72.4$  y  $74.7 \text{ cm}^{-1}$  por Levy y col. [105] situándose posteriormente en valores comprendidos entre  $64.3$  y  $66.3 \text{ cm}^{-1}$  [103] y más recientemente se han encontrado valores de  $65.3 \pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$  [178]. En ambos datos experimentales previos solo se asignó la configuración en *forma de T* para el estado fundamental del NeI<sub>2</sub> mientras que en el estudio experimental reciente [178] se ha observado la transición a un isómero lineal con una energía estimada de  $72 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ .

En nuestro estudio, encontramos la configuración en *forma de T* ligeramente más estable que la forma lineal, con valores  $D_0$  para la forma analítica y RKHS de  $69.62$  y  $68.43 \text{ cm}^{-1}$  muy cercanos a los últimos valores experimentales [103, 178]. Respecto a la forma lineal, los valores de energía se acercan mucho a los datos experimentales [178] aunque se sitúan, en nuestro trabajo, con unas energías de  $68.56 \text{ cm}^{-1}$  para la superficie analítica y  $67.98 \text{ cm}^{-1}$  para la de RKHS, con un diferente orden de estabilidad respecto a los datos experimentales más recientes. Hay que tener en cuenta que en el experimento se utiliza una temperatura comprendida entre  $0.5$ - $5 \text{ K}$  mientras que los cálculos teóricos aquí realizados se llevan a cabo a una temperatura de  $0 \text{ K}$ , por lo que parte de esta diferencia pudieran



atribuirse a la excitación rotacional del complejo.

El estudio reciente de Das y col. [172] describe un análisis del campo de fuerzas de ambos isómeros, lineal y en *forma de T*, con niveles de cálculo MP2 y CCSD(T). Encuentran un amplio rango en los valores de  $D_0$  (tabla 5.3), siendo uno de sus mejores resultados las energías de  $-101.6\text{ cm}^{-1}$  para la forma lineal y  $-80.3\text{ cm}^{-1}$  para la *forma de T*. Estos resultados obtenidos con este tipo de aproximaciones, fallan cuando se quiere describir sistemas anarmónicos altamente acoplados, y tal como se ha demostrado aquí, estos sistemas requieren de tratamientos cuánticos completos. También se muestran los valores de energía de enlace encontrados mediante el potencial semiempírico, DIM-PTI, de  $58.5\text{ cm}^{-1}$  para la configuración en *forma de T* y  $38.8\text{ cm}^{-1}$  para el isómero lineal molecular del estado fundamental y  $v=0$ . Dicha superficie semiempírica no ha podido describir de forma correcta la interacción intermolecular del sistema.

Si se compara con resultados teóricos previos del sistema  $HeI_2$  [87], tanto la energía de interacción como la energía de enlace son mayores para el  $NeI_2$ . Para ambos sistemas, el isómero lineal tiene energías más bajas que el confórmero en *forma de T*, pero la estabilidad relativa de los isómeros se encuentra en orden invertido, y con una diferencia de energía entre ambas geometrías muy pequeña (alrededor del 1% de sus energías de enlace). Así, para el sistema del  $HeI_2$  se encuentra una diferencia entre ambos isómeros de tan solo  $0.2\text{ cm}^{-1}$  para la superficie analítica y  $0.3\text{ cm}^{-1}$  para la superficie de RKHS, siendo ligeramente más estable la forma lineal mientras que para el  $NeI_2$  se encuentra ligeramente más estable la *forma de T* y una diferencia entre ambos isómeros de  $1.05/0.45\text{ cm}^{-1}$  para la superficie analítica/RKHS respectivamente.

# Capítulo 6

## Complejo $\text{He}_2\text{I}_2$

### 6.1. Introducción

Los estudios experimentales también han investigado complejos de vdW con más átomos de gas noble como el  $\text{He}_n\text{I}_2$  ( $n=1-3$ ) [179] o  $\text{Ne}_n\text{I}_2$  ( $n=1-6$ ) estudiado por el grupo de Levy [105] o de Zewail [37], así como estudios con el átomo de Bromo,  $\text{Ne}_n\text{Br}_2$  [180], o  $\text{GN}_2\text{Cl}_2$  (siendo el gas noble estudiado He, Ne o Ar) [181] o el complejo  $\text{Ne}_n\text{ICl}$  ( $n=1-5$ ) [101]. En el estado fundamental de estos complejos, la *forma de T* se ha encontrado como la configuración más estable.

Por otro lado, estudios más recientes aplicando técnicas como fluorescencia inducida por láser o técnica de bombeo-sonda, han encontrado tanto *confórmeros* en *forma de T* como lineales para varios complejos como el  $\text{HeICl}$  [102], o el  $\text{NeICl}$  [171],  $\text{HeBr}_2$  [158],  $\text{HeI}_2$  [120] u otras moléculas con un mayor número de átomos como el  $\text{He}_n\text{Br}_2$ ,  $\text{He}_n\text{ICl}$  ( $n=2,3$ ) [176] o el  $\text{Ne}_2\text{Br}_2$  [157].

En el campo teórico, los estudios publicados previamente se llevaban a cabo mediante suma de interacciones por pares para realizar el modelo de la PES de estos sistemas formados por uno o varios átomos de gas noble y una molécula dihalógena [182, 183]. En los últimos tiempos, la mejora de los cálculos *ab initio* y de los recursos computacionales han permitido realizar cálculos de alta precisión de la estructura electrónica para determinar las PES de estos complejos [143, 149, 131] y utilizarlas para estudiar sus espectroscopías [87, 116] y dinámicas [130, 162]. Se han podido realizar cálculos precisos CCSD(T) de potenciales de interacción para estos complejos vdW como  $\text{HeBr}_2$  [170],  $\text{HeI}_2$  [87],  $\text{ArI}_2$  [123] o  $\text{Rg-ICl}$  ( $\text{Rg} = \text{He, Ne, Ar}$ ) [148, 166]. Todos estos estudios *ab initio* apoyan la teoría de la existencia de una doble topología para los potenciales del estado fundamental en *forma de T* y lineal.

Tal como se ha mencionado previamente, los estudios teóricos así como los estudios experimentales, encuentran para la mayoría de los sistemas triatómicos como el  $\text{HeBr}_2$  o  $\text{HeICl}$ , una configuración lineal más estable que la *forma de*

$T$ , pero para la molécula de HeI<sub>2</sub>, los estudios experimentales, a diferencia que en los estudios teóricos, encuentran una *forma de T* algo más estable que la lineal. Por otro lado, dada la alta precisión de estas superficies triatómicas, se han utilizado en esquema de sumas, como potenciales de interacción de 3 cuerpos añadiendo también la interacción del He-He, para estudiar la espectroscopía de sistemas mayores formados por He<sub>n</sub>-dihalógeno [127, 128, 184]. Mediante cálculos *ab initio* se han encontrado que dichas representaciones describen, de forma precisa, la interacción de estas moléculas tetratómicas y, en concordancia con estudios experimentales recientes, se han encontrado diferentes confórmeros como lineal, *police-nightstick* y tetraédrico para las moléculas del He<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> y He<sub>2</sub>ICl [176]. Se ha visto que la espectroscopía de estos sistemas es muy sensible al potencial de interacción y se puede obtener más información de fuerzas no aditivas mediante el estudio de sistemas mayores basados en Rg<sub>n</sub>-dihalógeno ( $n > 1$ ).

Volviendo al complejo del HeI<sub>2</sub>, como se describía en el capítulo 4, tanto estudios teóricos como experimentales han encontrado ambos confórmeros, lineal y en *forma de T*, diferenciando en cuanto al confórmero más estable. No obstante, la diferencia de energía encontrada entre ambos es muy pequeña y mucho menor que la interacción He-He, por lo que estudios sobre la molécula tetratómica podría revelar muchas propiedades de los potenciales intermoleculares. Así, se ha realizado un estudio de la caracterización de diferentes confórmeros del He<sub>2</sub>I<sub>2</sub> para intentar clarificar la estabilidad relativa de los sistemas formados por He-dihalógeno. Primero se comprueba como la superficie de la triatómica puede reproducir el potencial de interacción para el sistema He<sub>2</sub>I<sub>2</sub> para posteriormente realizar el cálculo de la energía de enlace, determinar su relativa estabilidad de los posibles confórmeros y asociarlos a los niveles vibracionales intermoleculares.

## 6.2. Métodos de cálculo, Superficie de energía potencial

Basado en estudios previos de moléculas tetratómicas de He<sub>2</sub>-dihalógeno [127, 128, 129] se ha representado la PES analítica de He<sub>2</sub>I<sub>2</sub> como la suma de interacción de 3 cuerpos del HeI<sub>2</sub> más la interacción He-He, de la forma siguiente

$$V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, r_e) = \sum_{i=1}^2 V_{He_i I_2}(\mathbf{R}_i, r_e) + V_{HeHe}(R_1, R_2, \gamma), \quad (6.1)$$

donde los términos  $V_{He_i I_2}(\mathbf{R}_i, r_e)_{i=1,2}$  son el potencial del complejo HeI<sub>2</sub> calculado al nivel CCSD(T)/CBS(45) para la distancia de equilibrio,  $r_e=2.666$  Å, del estudio del HeI<sub>2</sub> anterior (ver capítulo 4 y ref. [87]), y  $V_{HeHe}(R_1, R_2, \gamma)$  es la función potencial para el He<sub>2</sub> dada en la referencia [185]. Se utilizaron como sistema de coordenadas las siguientes:  $r$ , como previamente, es la distancia de enlace del I<sub>2</sub>;  $R_1, R_2$  son las distancias intermoleculares de cada átomo de He del centro de

masas del del I<sub>2</sub>;  $\theta_1$  es el ángulo entre los vectores de  $\mathbf{R}_1$  y  $\mathbf{r}$ , y  $\theta_2$  el ángulo entre los vectores  $\mathbf{R}_2$  y  $\mathbf{r}$ ;  $\gamma$  será el ángulo formado entre los vectores  $\mathbf{R}_1$  y  $\mathbf{R}_2$  (ver figura 3.2).

La superficie analítica se evaluó mediante cálculos *ab initio* de la estructura electrónica de varias geometrías seleccionadas para la molécula tetratómica. Se realizaron cálculos CCSD(T) y MP2 utilizando, para los átomos de yodo, ECP de pequeño *core* con el conjunto de bases ECP28MDF [76] así como ECP de gran *core* con el conjunto de bases ECP46MDF [134], y ECP46MWB [186] y, para las bases de valencia, se utilizó AV(T/Q/5)Z-PP y SDB-AV(T/Q/5) [76, 186]. Para el átomo de He se utilizaron los conjuntos de bases de correlación AVTZ, AVQZ, y AV5Z. En los cálculos de gran *core* se utilizaron potenciales de polarización (CPP) para tener en cuenta los efectos de la correlación core-valencia. Los cálculos *ab initio* se han realizado utilizando el paquete informático MOLPRO [79].

Como en los anteriores estudios, la energía de interacción se halla con el método supermolecular  $\Delta E = E_{\text{He}_2\text{I}_2} - \sum_{i=1}^2 E_{\text{He}_i}^{\text{BSSE}} - E_{\text{I}_2}^{\text{BSSE}}$  y todos los valores de energía se han corregido para el efecto de BSSE mediante el método de counterpoise [81]. Las energías se han extrapolado al (aproximado) límite completo de base CBS(45) mediante la aplicación de el método descrito previamente de dos puntos  $E_X = E_{\text{CBS}} + \frac{A}{X^3}$  introducido por Schwartz [137].

### 6.3. Cálculo variacional de los estados ligados

Para calcular las energías vibracionales y la estructura de la molécula tetratómica He<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, se utilizó un tratamiento cuántico variacional con el operador Hamiltoniano descrito en coordenadas satélite (ver figura 3.2) de la forma

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i=1}^2 -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \left( \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} + \frac{2}{R_i} \frac{\partial}{\partial R_i} \right) + \sum_{i=1}^2 \frac{\hat{l}_i^2}{2\mu_i R_i^2} \\ & + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_I r_e^2} - \frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_1 \cdot \nabla_2 + V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, r_e) \end{aligned} \quad (6.2)$$

donde  $\mu_1 = \mu_2 = 2m_{\text{He}}m_{\text{I}}/(m_{\text{He}} + 2m_{\text{I}})$  y  $\mu_I = m_{\text{I}}/2$  son las masas reducidas, tomando las masas atómicas  $m_{\text{He}}=4.002602$  amu,  $m_{\text{I}}=126.904473$  amu.  $\hat{l}_1$ ,  $\hat{l}_2$  y  $\hat{j}$  son el momento angular asociado a los vectores  $\mathbf{R}_1$ ,  $\mathbf{R}_2$  y  $\mathbf{r}$ , respectivamente, con un momento angular total  $\hat{J} = \hat{l}_1 + \hat{l}_2 + \hat{j} = \hat{L} + \hat{j}$ . La coordenada  $r$  se considera fija al valor de la distancia de equilibrio de enlace para la molécula dihalógena, y el potencial  $V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, r_e)$  para el complejo He<sub>2</sub>-I<sub>2</sub> se obtiene por desarrollo de la ecuación Eq. (6.1).

El problema resultante queda con 5 variables y se puede ahora resolver mediante diagonalización de la matriz que representa al Hamiltoniano de la ecuación

6.3 cuando se desarrolla la función de onda total como combinación lineal de funciones de base que a su vez son productos de funciones radiales bidimensionales por funciones angulares,

$$\Phi_{l_1 l_2 L |\Omega| nm}^{JMp} = \phi_{nm} \cdot \mathcal{F}_{l_1 l_2 L |\Omega|}^{(JMp)},$$

donde,  $\phi_{nm}(R_1, R_2) = \xi_n(R_1)\xi_m(R_2)/R_1 R_2$ .

Dado que el Hamiltoniano no varía si se invierte  $\mathbf{R}_1 \leftrightarrow \mathbf{R}_2$  se construye un conjunto de bases de paridad definida  $p_{12}$  de la forma

$$\Phi_{l_1 l_2 L |\Omega| nm}^{JMp p_{12}} = \sqrt{\frac{1}{2(1 + \delta_{nm} \delta_{l_1 l_2})}} [\Phi_{l_1 l_2 L |\Omega| nm}^{JMp} + p_{12} (-1)^{l_1 + l_2 + L} \Phi_{l_1 l_2 L |\Omega| mn}^{JMp}]. \quad (6.3)$$

Para las coordenadas  $R_1$  y  $R_2$  se utilizan funciones numéricas de la forma  $\{\xi_{n,m}(R_i)\}$ , con  $i = 1, 2$  y  $n, m = 1, \dots, N_R$ . Con todo ello, primero se resuelve la ecuación de Schrödinger en las variables  $(R', \theta; r_e)$  para el sistema triatómico HeI<sub>2</sub> teniendo en cuenta un momento angular total igual a 0. Se utiliza la correspondiente PES CCSD(T)/CBS(45) *ab initio* [87] y una representación de variable discreta (DVR) de funciones de base descritas previamente para la coordenada  $R'$ . Esta base está formada por funciones de la forma

$$f_l(R') = \frac{2}{\sqrt{\mathcal{L}(\mathcal{N} + 1)}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \sin \frac{k\pi(R' - R'^{\min})}{\mathcal{L}} \sin \frac{k\pi l}{\mathcal{N} + 1}$$

donde  $\mathcal{N}$  es el número total de puntos DVR,  $\mathcal{L}$  es  $R_i'^{\max} - R_i'^{\min}$ , y los puntos DVR en la coordenada  $R'$  son  $R^l = \frac{l\mathcal{L}}{\mathcal{N} + 1} + R'^{\min}$  para  $l = 1, \dots, \mathcal{N}$ .

Posteriormente, considerando un conjunto de autoestados de  $N_R$ , se ortonormalizan las distribuciones radiales correspondientes mediante el método Gram-Schmidt. Estas constituyen el conjunto de bases radiales  $\{\xi_{n,m}(R_i)\}$  para los cálculos tetraatómicos y se representan como combinaciones lineales de funciones de DVR  $f_l$ ,

$$\xi_{n,m}(R_i) = \sum_{l=1}^{\mathcal{N}} \langle \xi_{n,m} | f_l \rangle f_l(R_i) = \sum_{l=1}^{\mathcal{N}} \xi_{n,m}(R_i^l) f_l(R_i),$$

siendo  $i = 1, 2$  y  $n, m = 1, \dots, N_R$ .

Para las funciones de base angular, se consideraron las combinaciones lineales que son autofunciones del operador de paridad para la inversión de las coordenadas totales nucleares,  $p$ ,

$$\mathcal{F}_{l_1 l_2 L |\Omega|}^{(JMp)} = \sqrt{\frac{1}{2(1 + \delta_{|\Omega|0})}} [\mathcal{W}_{l_1 l_2 L \Omega}^{(JM)} + p (-1)^{J + l_1 + l_2 + L} \mathcal{W}_{l_1 l_2 L - \Omega}^{(JM)}] \quad (6.4)$$

con

$$\mathcal{W}_{l_1 l_2 L \Omega}^{(JM)} = \sqrt{\frac{2J + 1}{4\pi}} \mathcal{D}_{M\Omega}^{J*}(\phi_r, \theta_r, 0) y_{l_1 l_2}^{L\Omega}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \quad (6.5)$$

$M$  es la proyección de  $J$  en el  $z$  de SF *space-fixed*,  $\Omega$  es la proyección en  $z$  de BF *body-fixed* que se ha escogido, en este caso tetratómico a lo largo del vector  $\mathbf{r}$ . las  $\mathcal{D}_{M\Omega}^J$  son las matrices Wigner [90] donde  $\mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{L\Omega}$  son funciones angulares referidas al BF en la representación acoplada.

La matriz del Hamiltoniano total se contruye gracias al conjunto de bases previamente descrito en la referencia [94] y el problema de autovalores resultante se resuelve mediante rutinas de la librería de Lapack [141].

## 6.4. Resultados

Para la molécula tetratómica, primero se han localizado los cuatro mínimos de energía en la PES analítica de la ecuación 6.1, [187]. Las geometrías de estas estructuras óptimas se muestran en la figura 6.1, y sus energías, se presentan en la tabla 6.1.

Como se ve, la estructura con menor energía (mínimo global) de  $-88.97 \text{ cm}^{-1}$ , presenta una configuración lineal con unas distancias de  $R_1=R_2=4.869 \text{ Å}$ . El siguiente mínimo local se encuentra en  $-85.48 \text{ cm}^{-1}$ , el cual corresponde a una estructura tetraédrica, con unas distancias de  $R_1=R_2=3.811 \text{ Å}$ , y una distancia entre los dos átomos de Helio de  $2.9695 \text{ Å}$ . La configuración de *police-nightstick* (PN) con un átomo de Helio en configuración lineal en  $R_1=3.810 \text{ Å}$ , y el otro con la orientación *en forma de T* localizado a una distancia,  $R_2$ , de  $4.869 \text{ Å}$ , y la energía de esta configuración PN es de  $-83.54 \text{ cm}^{-1}$ . La configuración *bifork* (B) presenta un átomo de He en posición lineal,  $\theta_1=0^\circ$ , y el otro átomo en  $\theta_2=33.71^\circ$ , con  $R_1$  a  $5.105 \text{ Å}$  y  $R_2$  a una distancia de  $4.881 \text{ Å}$ , con una energía de  $-73.79 \text{ cm}^{-1}$ . Esta configuración corresponde al cuarto mínimo. Los datos encontrados parecen seguir la tendencia encontrada en los sistemas de  $\text{He}_2$ -dihalogeno donde el mínimo global de las moléculas tetratómicas se encuentran en una configuración lineal [174].

Para verificar la validez de la expresión analítica de la ecuación 6.1 para el  $\text{He}_2\text{I}_2$  se realizaron cálculos CCSD(T) y MP2 de la estructura electrónica de estas 4 configuraciones seleccionadas con una distancia de enlace del  $\text{I}_2$  fija en el  $r$  de equilibrio,  $r_e=2.666 \text{ Å}$ . Los resultados de estas energías de interacción, así como las energías de las estructuras optimas se muestran en la tabla 6.1.

Se puede ver que, utilizando diferentes ECPs y diferentes conjuntos de bases, las energías *ab initio* CCSD(T)/CBS(45) son las más cercanas a los valores obtenidos de la PES analítica y con unas diferencias encontradas de  $0.46$ ,  $-0.53$ ,  $0.16$  y  $0.96 \text{ cm}^{-1}$  para la estructura lineal, tetraédrica, PN y B respectivamente. Hay que mencionar, que la PES utilizada para la molécula triatómica en la expresión analítica del  $\text{He}_2\text{I}_2$  se ha obtenido de cálculos *ab initio* CCSD(T) con un ECP de pequeño *core* (ECP28MDF) [87]. También vemos que al utilizar ECPs

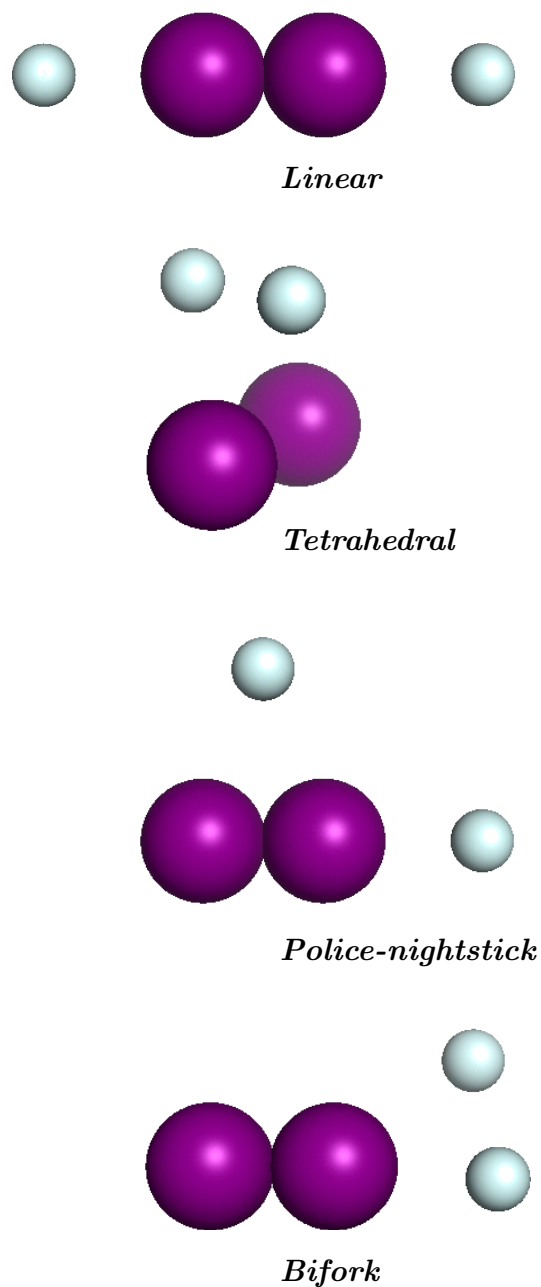


Figura 6.1: Estructuras óptimas de las 4 configuraciones con menor energía para el  $\text{He}_2\text{I}_2$ .

de gran *core* se favorece energéticamente la configuración lineal respecto a la configuración en forma de T, y esto influye en el orden de la configuración T y PN. También se presenta el efecto que producen los diferentes conjuntos de bases y métodos utilizados para calcular las energías de interacción. Se encuentra que los valores obtenidos mediante métodos MP2, incluso en la aproximación del límite

Método/ECP/conjunto de bases	Lineal	Tetraédrica	Police-nightstick	Bifork
MP2/ECP46MWB/AVTZ	-73,96	-61,12	-65,27	-56,60
MP2/ECP46MWB/AVQZ	-83,30	-71,90	-75,11	-64,42
MP2/ECP28MDF/AVTZ	-61,58	-52,96	-54,94	-47,75
MP2/ECP28MDF/AVQZ	-70,94	-63,35	-64,65	-55,54
MP2/ECP28MDF/AV5Z	-75,58	-68,18	-69,25	-59,31
MP2/CBS <sup>45</sup>	-80,17	-73,29	-73,95	-63,15
CCSD(T)/ECP46MDF/AVQZ	-89,52	-82,06	-82,28	-72,27
CCSD(T)/ECP46MWB/AVQZ	-89,11	-82,09	-82,05	-72,09
CCSD(T)/ECP28MDF/AVTZ	-67,47	-62,46	-61,60	-55,53
CCSD(T)/ECP28MDF/AVQZ	-78,56	-74,81	-73,13	-64,62
CCSD(T)/ECP28MDF/AV5Z	-83,55	-80,26	-78,22	-68,68
CCSD(T)/CBS <sup>45</sup>	-88,51	-86,01	-83,38	-72,83
PES modelo Eq. (6.1)	-88,97	-85,48	-83,54	-73,79

Tabla 6.1 Energías de interacción (en  $\text{cm}^{-1}$ ), incluyendo la corrección BSSE, para los 4 mínimos de menor energía del  $\text{He}_2\text{I}_2$  mediante cálculos de CCSD(T) y MP2 con el conjunto de bases indicado y ECPs de pequeño y gran *core* para el átomo de yodo. Así mismo, se incluyen los valores del potencial para las estructuras óptimas obtenidas de la forma analítica de la ecuación 6.1.

CBS(45) son más elevados que los correspondientes CCSD(T) en aproximadamente  $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ .

Se han realizado cálculos de optimización y frecuencias armónicas, para las 4 estructuras de mínima energía mencionadas y obtenidas con el método CCSD(T).

En la tabla 6.2 se presentan los valores de las frecuencias calculados al usar los potenciales de *core* ECP46MWB [186] y ECP28MDF [76] con el conjunto de bases SDB-AVQZ- [186] y AVQZ-PP [76] para los electrones de valencia del yodo y el conjunto de bases de AV5Z para el átomo de He.

En la figura 6.2 se representan las curvas de potencial descritas por la expresión analítica y se comparan con los valores CCSD(T) obtenidos utilizando ECP28MDF/AV5Z-PP para el yodo y AV5Z para el átomo de He como conjunto de bases.

La figura 6.2a corresponde a la estructura lineal donde se representa la curva potencial como función de  $R_1$  entre el centro de masas del  $\text{I}_2$  y un átomo de He. En la figura 6.2b, las curvas de potencial se dibujan para la configuración tetraédrica como función de la distancia  $R$  entre el centro de masas del  $\text{I}_2$  y  $\text{He}_2$ . En



Modo normal	Lineal	Tetraedro	<i>Police-nightstick</i>	<i>Bifork</i>
1	18.56(12.41)	23.04(25.46)	13.75(7.45)	13.52(5.04)
2	18.56(12.41)	25.06(28.44)	14.10(8.01)	13.68(12.51)
3	19.50(14.90)	34.22(34.72)	21.62(13.00)	32.31(29.06)
4	19.50(14.90)	43.70(41.16)	43.01(27.55)	40.46(36.03)
5	53.37(46.79)	49.14(50.53)	52.48(46.37)	50.46(43.17)
6	53.19(47.51)	221.83(218.71)	221.79(218.37)	222.02(218.77)
7	221.96(218.88)	–	–	–

Tabla 6.2 Frecuencias armónicas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para los 4 mínimos de menor energía del He<sub>2</sub>I<sub>2</sub> calculados con el método CCSD(T) utilizando los conjuntos de base ECP46MWB/SDB-AVQZ/AV5Z y ECP28MDF/AVQZ-PP/AV5Z (en paréntesis).

las figuras 6.2c y 6.2d se presentan las curvas de potencial para las geometrías *police-nightstick* como función de las distancias  $R_1$ , y  $R_2$  respectivamente. Se ha encontrado que el modelo de superficie de la ecuación 6.1 reproduce muy bien los datos *ab initio* CCSD(T) con una desviación estándar media de  $5.99 \text{ cm}^{-1}$  de acuerdo a los datos CCSD(T)/CBS(45).

La representación en una dimensión del potencial de He<sub>2</sub>I<sub>2</sub> se presenta en la figura 6.3 donde el camino de mínima energía se dibuja como función del ángulo  $\gamma$  para las configuraciones planas y no planas en las figuras 6.3a y 6.3b respectivamente. En la figura 6.3a, la parte del HeI<sub>2</sub> se fija en su configuración lineal ( $\theta_1=0$ ), mientras que el otro átomo de He se mueve en el plano (x,y) con una distancia  $R_2$  optimizada para cada valor de  $\gamma=\theta_2$ . La barrera de isomerización entre los pozos L  $\leftrightarrow$  PN se encuentra a una energía de  $-62.9 \text{ cm}^{-1}$  y un ángulo  $\theta_2$  alrededor de  $128^\circ$  mientras que la barrera entre PN  $\leftrightarrow$  B se encuentra a una energía de  $-63.9 \text{ cm}^{-1}$  y  $\theta_2 \sim 55^\circ$ . En la figura 6.3b, también se representan los valores de potencial a las geometrías indicadas seleccionadas a lo largo del camino de mínima energía para la configuración no plana, con el He<sub>2</sub>I<sub>2</sub> fijo en una geometría tetraédrica con  $\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$  y  $\phi_1$  y  $\phi_2$  siendo los ángulos azimutales para la posición de los dos átomos de He respectivamente. Así mismo, para poder compararlos mejor, se representa también los valores *ab initio* CCSD(T)/ECP28MDF/AV5Z-PP/AV5Z para varias configuraciones a lo largo del camino de mínima energía. La desviación estándar encontrada de  $4.5 \text{ cm}^{-1}$  entre los valores analíticos y los datos *ab initio* se pueden justificar debido al esquema de extrapolación CBS(45) utilizado en la representación de las energías de interacción de la triatómica. De nuevo, encontramos que el modelo utilizado para el potencial reproduce muy bien los valores *ab initio*.

Una vez verificado la validez de la forma analítica utilizando la suma de CCSD(T)/CBS(45) de la ecuación 6.1, se ha llevado a cabo el cálculo variacional de los estados ligados para el He<sub>2</sub>I<sub>2</sub>. Se realizaron cálculos para un momento total

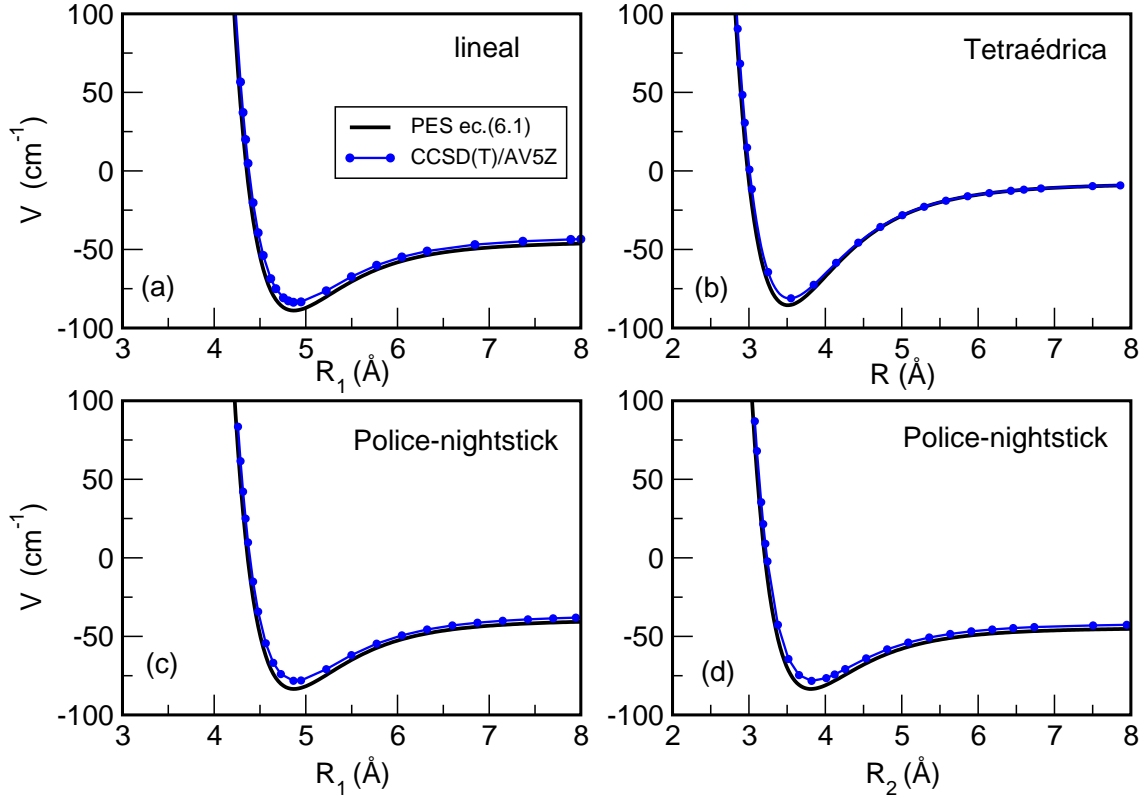


Figura 6.2: Curvas del potencial del  $\text{He}_2\text{I}_2$  obtenida de la expresión analítica de la ecuación Eq. (6.1), (representado en líneas), junto con las energías de interacción CCSD(T)/ECP28MDF/AV5Z-PP/AV5Z calculadas (representada por líneas con círculos) como función de (a)  $R_1$ , (b)  $\text{con } R_1=R_2$  para las estructuras (L) y (T), respectivamente, y (c,d)  $R_1$  y  $R_2$  para las configuraciones (PN), respectivamente.

angular  $J = 0$ , utilizando hasta  $N_R = 7$  funciones radiales numéricas representadas por  $N=50$  DVR puntos en el rango comprendido entre 2.5 y 8 Å, para cada coordenada de  $R_1$  y  $R_2$  y valores máximos de  $j$ ,  $l_1$  y  $l_2$  hasta 20 para la paridad de simetría par ( $p_{12} = (-1)^{l_1+l_2+L} = +1$ ) y  $p = (-1)^{J+L+l_1+l_2}$ .

La tabla 6.3 presenta diferentes pruebas de los cálculos variacionales. Se puede ver que valores de  $N_R = 6$ ,  $j_{\max} = 0 - 18$ , y  $l_1^{\max} = l_2^{\max} = 18$  han sido suficientes para conseguir la convergencia de los estados. Se prestó una atención especial a la correcta convergencia de las energías vibracionales, dada la pequeña diferencia entre ellas, (cercana a  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ ) para las 3 menores. Como se ve, estos tres valores corresponden a isómeros diferentes del  $\text{He}_2\text{I}_2$ , como son tetraédrico, lineal y *police-nightstick*. Para valores pequeños de  $j_{\max}$  y  $L_{\max}$ , se ve que la falta de convergencia produce una inversión en el orden de estos conformeros como, por

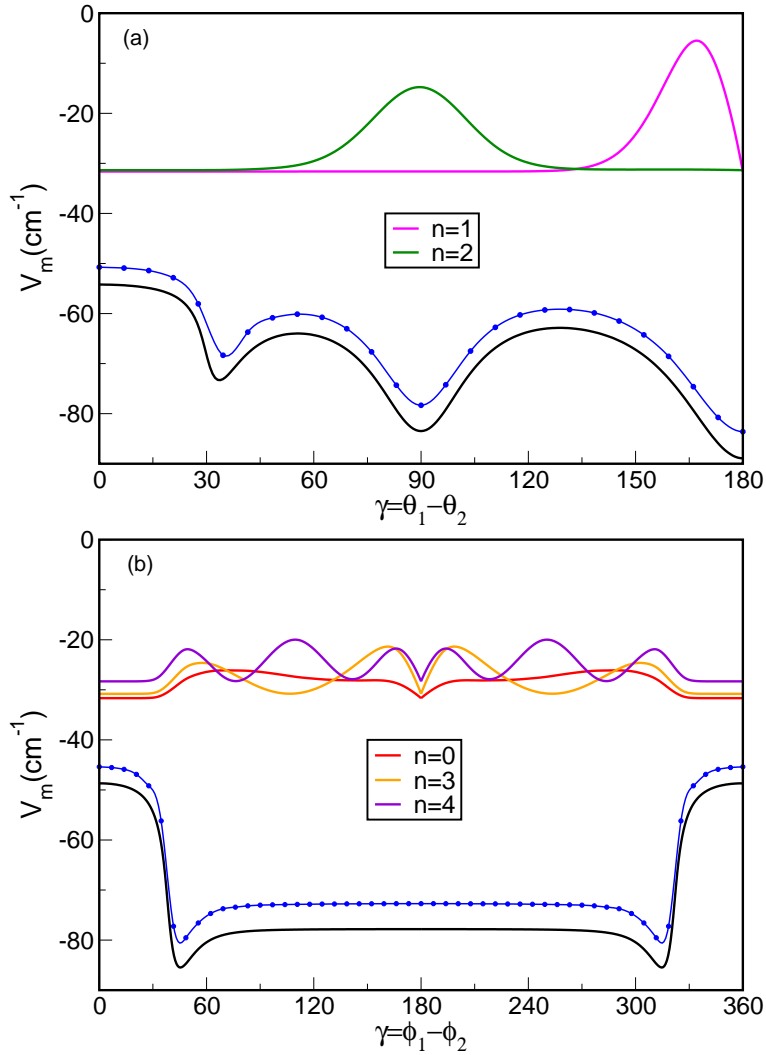


Figura 6.3: Camino de mínima energía,  $V_m$  en  $\text{cm}^{-1}$ , en función del ángulo  $\gamma$ , para las configuraciones planas  $\gamma=(\theta_1 - \theta_2)$  (a), y no planas  $\gamma=(\phi_1 - \phi_2)$  con  $\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$  (b). Las líneas representan el potencial analítico basado en los datos CCSD(T)/CBS(45) para el  $\text{HeI}_2$  [87], mientras que las líneas con círculos representan los resultados del CCSD(T)/ECP28MDF/AV5Z-PP/AV5Z. También se representan las distribuciones de probabilidad  $\int |\Psi|^2 \sin \gamma dR$  para los 5 estados vibracionales vdW de menor energía  $n=0(\text{T})$ ,  $n=1(\text{L})$ ,  $n=2(\text{PN})$  y  $n=3$  y  $4(\text{T})$  del  $\text{He}_2\text{I}_2$ . La probabilidad cero para cada autoestado se desplaza a su valor de energía ( ver tabla 6.4).

ejemplo, el lineal y tetraédrico para  $j_{max} = l_1^{max} = l_2^{max}=12$ , y 14.

$N_R$	$j_{max}$	$l_1^{max}/l_2^{max}$	$E_L$	$E_{PN}$	$E_T$	$E_T-E_L$	$E_{PN}-E_T$	$E_{PN}-E_L$
5	12	12	-31.35	-30.96	-31.27	0.09	0.31	0.39
6	12	12	-31.39	-30.99	-31.27	0.12	0.29	0.41
7	12	12	-31.40	-30.99	-31.27	0.13	0.28	0.41
6	14	14	-31.56	-31.24	-31.53	0.03	0.30	0.33
6	16	16	-31.62	-31.33	-31.64	-0.02	0.30	0.29
6	18	18	-31.64	-31.37	-31.67	-0.03	0.30	0.27
5	18	18	-31.59	-31.34	-31.66	-0.07	0.32	0.25
5	20	20	-31.59	-31.35	-31.67	-0.08	0.32	0.24

Tabla 6.3 Convergencia para las 3 energías vdW vibracionales menores (en  $\text{cm}^{-1}$ ) del  $\text{He}_2\text{I}_2$  en función del número de conjuntos de bases radial y angular utilizado.

En la tabla 6.4 se presentan las energías de los 9 estados vibracionales de menor energía del  $\text{He}_2\text{I}_2$ .

$n$	Energía de enlace ( $\text{cm}^{-1}$ )	Configuración	$R_{1,2}^0$ (Å)
0	-31.67	T	4.40
1	-31.64	L	5.31
2	-31.37	PN	4.83
3	-30.81	T	4.41
4	-28.32	T	4.44
5	-25.48	-	-
6	-24.80	-	-
7	-24.47	-	-
8	-23.89	-	-

Tabla 6.4 Energías de enlace calculadas y la estructura media vibracional ( $R_{1,2}^0$ ) para los estados vibracionales del  $\text{He}_2\text{I}_2$  indicados.

El estado vibracional fundamental se encuentra en una energía de  $-31.67 \text{ cm}^{-1}$  seguido de los otros tres estados, muy cercanos en energía, con variaciones de 0.03, 0.30,  $0.86 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Si se analiza las correspondientes autofunciones de distribución de probabilidad de las coordenadas internas, se pueden asignar los diferentes confórmeros. En la figura 6.3, además del camino de mínima energía, se dibujan las densidades de probabilidad del ángulo  $\gamma$  para  $n = 1$ , y  $n = 2$ , (figura 6.3a) y para  $n = 0$ ,  $n = 3$ , y  $n = 4$  (figura 6.3b).

En la figura 6.4 se muestran las distribuciones radiales,  $R_{i=1,2}$ , y angulares,  $\theta_{i=1,2}$ , para estos estados. Se puede ver que el estado  $n = 0$ , se encuentra con una configuración tetraédrica mostrando una distribución extendida en  $\gamma$  con un valor máximo alrededor de  $60^\circ$ , donde se obtiene una interacción atractiva mayor

entre los dos átomos de Helio, y muestra otros dos picos, en  $\theta_{1,2} = 90^\circ$  (Fig. 4(b)) y  $R_{1,2}=4.17 \text{ \AA}$  (fig. 6.4(a)), respectivamente. El siguiente estado vibracional,  $n = 1$ , corresponde a una configuración lineal, mostrando picos en  $\theta_{1,2} = 0, 180^\circ$ ,  $R_{1,2}=5.17 \text{ \AA}$  y  $\gamma=180^\circ$ , mientras que el estado vibracional  $n = 2$ , muestra una configuración de *police-nightstick* con dos máximos en  $\theta_{1,2}=90$  y  $0/180^\circ$ , y  $R_{1,2}=4.17$  y  $5.11 \text{ \AA}$ , mostrando tan solo un pico en  $\gamma = 90^\circ$  (fig. 6.3(a)).

Los siguientes dos estados  $n = 3$  y  $4$ , se encuentran con una estructura tetraédrica con una distribución extendida en  $\gamma$  y un área prohibida en  $\gamma=0$ , donde los dos átomos están juntos (Figura 6.3b). En la tabla 6.4 también se muestran los valores radiales esperados para cada estructura mencionada  $R_i^0 (i=1,2)$ , obtenidas promediando  $R_1$  o  $R_2$  sobre las distribuciones correspondientes.

En otros estudios previos de complejos formados por  $\text{He}_2\text{-Br}_2$  y  $\text{He}_2\text{-ICl}$  [127, 174], se encontraron que los estados vibracionales de menor energía presentaron una configuración lineal y *police-nightstick*, respectivamente. Además, las diferencias de energías entre estos 3 isómeros, lineal, *police-nightstick* y tetraédrica, fueron pequeñas, siendo tan solo de  $1.31 \text{ cm}^{-1}$  para el  $\text{He}_2\text{Br}_2$ ,  $3.05 \text{ cm}^{-1}$  para el  $\text{He}_2\text{ICl}$ , y solo  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{He}_2\text{I}_2$ . El orden relativo de las conformaciones deberán depender fundamentalmente de la diferencia de energía del correspondiente conformero triatómico He-dihalógeno. Este es el caso de los complejos del  $\text{He}_2\text{-Br}_2$  y  $\text{He}_2\text{-ICl}$ , mientras que en la molécula  $\text{He}_2\text{I}_2$  podría estar más influida por los efectos rotacionales, dada la pequeña diferencia de energía de tan solo  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  encontrada mediante cálculos teóricos entre las configuraciones lineal y en *forma de T* del sistema del  $\text{HeI}_2$  [87]. Como se ve en la tabla 6.3, la convergencia en las bases rotacionales  $l_1$ ,  $l_2$  y  $j$  muestran una estabilización de la estructura tetraédrica frente a la estructura lineal.

Recientes medidas experimentales han encontrado la existencia de diferentes isómeros para complejos de  $\text{He}_2\text{-Br}_2$  y  $\text{He}_2\text{-ICl}$  [176]. En particular, para el sistema  $\text{He}_2\text{Br}_2(X, v = 0)$  y  $\text{He}_2\text{ICl}(X, v = 0)$ , el isómero *police-nightstick* se ha encontrado como el más fuertemente ligado con energía de  $-33.6 \pm 1.1$  y  $-38.6 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. El segundo, con conformación tetraédrica, se ha encontrado con una energía de  $-33.2 \pm 1.1$  y  $-33.2 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Así, también en las energías estimadas en estudios experimentales, aparecen las diferentes conformaciones muy cercanas entre sí con una incertidumbre mayor que la propia diferencia de energía entre ambas configuraciones, especialmente para el complejo del  $\text{He}_2\text{Br}_2$ , por lo que su relativa estabilidad estará muy influida por la temperatura. Es por ello que se predice la existencia de ambos isómeros a baja temperatura (por ejemplo de  $1 \text{ K}$ ) tal como encontraron el grupo de Loomis y col [102]. Por el momento no hay más resultados experimentales para poder comparar estos resultados teóricos, y poder justificar nuestras predicciones.

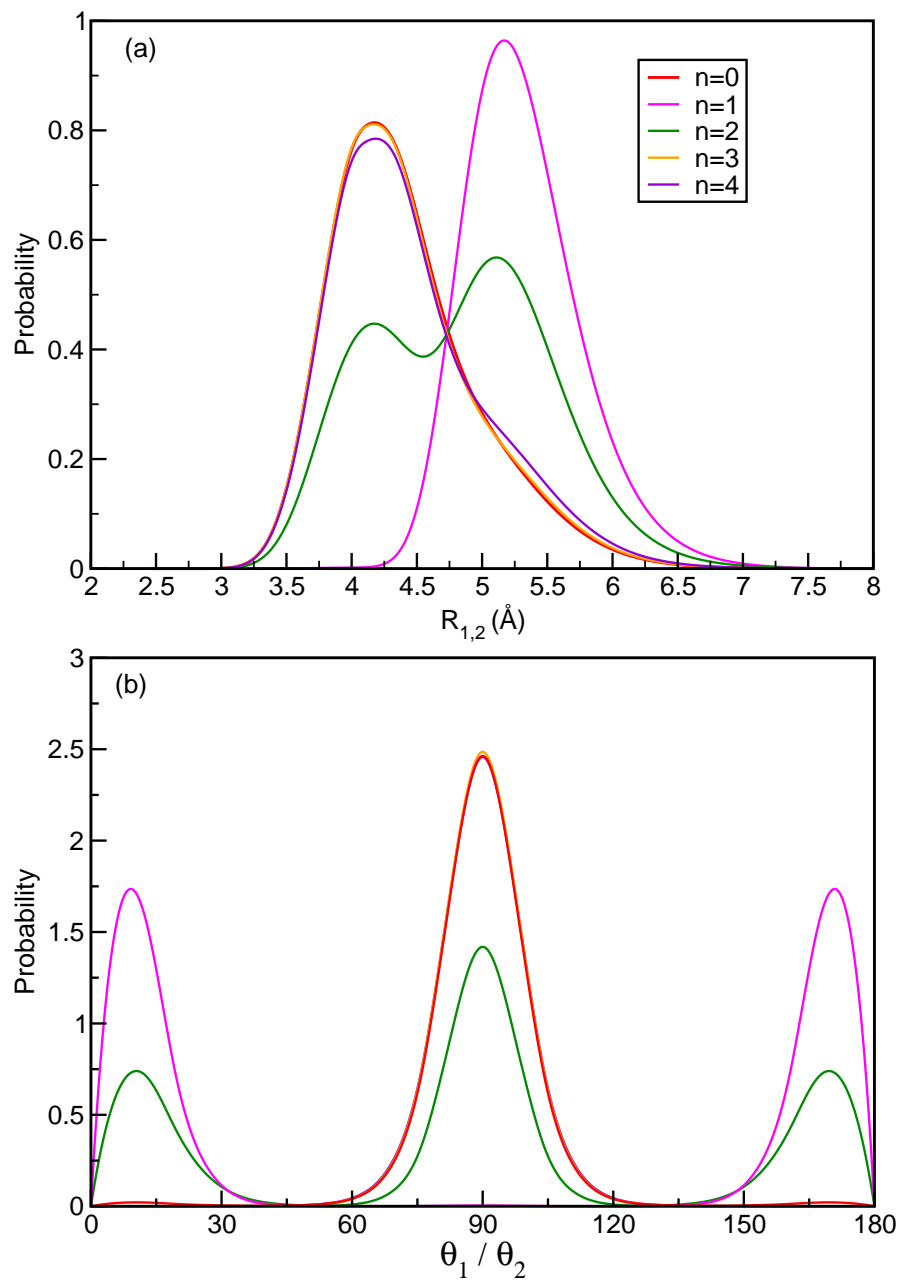


Figura 6.4: Densidades de probabilidad radial (a) y angular (b) para los niveles vdW indicados del  $\text{He}_2\text{I}_2$ .



# Capítulo 7

## Conclusiones

En este trabajo se han estudiado los agregados formados por la molécula de Yodo y un átomo o dos de gas noble unidos entre sí por fuerzas de van der Waals.

### *Aspectos Generales*

- Se han utilizado métodos *ab initio* de estructura electrónica que introducen una gran parte de energía de correlación para calcular las superficies de energía potencial del estado fundamental electrónico. El uso de potenciales efectivos relativistas para el *core* ha permitido realizar estos cálculos para el átomo de Yodo.
- Para representar las superficies de potencial de estos sistemas, posteriormente se ajustan los puntos *ab initio*, previamente calculados, mediante dos procedimientos. En el primero, el ajuste se hace a una expresión analítica que es una función de las coordenadas internas de Jacobi basada en un desarrollo en polinomios de Legendre. La parte angular se obtiene mediante un *método de colocación* y los coeficientes del desarrollo que dependen solo de  $R$ , se obtienen por un ajuste no lineal con mínimos cuadrados a una expresión analítica del tipo Morse+vdW. La dependencia del potencial con  $r$  se incluye mediante el método de interpolación utilizando *splines* cúbicos. El segundo procedimiento, basado en el método RKHS, es un procedimiento de interpolación en dos variables,  $R$  y  $\theta$ . En cuanto a los agregados tetra-atómicos se ha investigado la validez de una forma analítica que es la suma de los potenciales de tres cuerpos del diátomo de yodo con cada helio, más el potencial entre los dos átomos de helio.
- Con respecto a la parte nuclear, se han obtenido los estados ligados de cada sistema resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el movimiento nuclear utilizando métodos variacionales “exactos”.



### Resultados para el $\text{He} \cdot \text{I}_2$

- Se ha realizado un cálculo *ab initio* CCSD(T) de la energía de interacción del  $\text{HeI}_2$  del estado fundamental incluyendo la dependencia de ambos átomos de yodo y los movimientos vibracionales. Los efectos relativistas se han incluido gracias al potencial efectivo relativista de *core* para el átomo de yodo. Así mismo, la energía de interacción se ha extrapolado a la aproximación de base infinita mediante diferentes esquemas.
- Se ha representado la superficie de energía potencial ajustando los datos *ab initio* calculados a una función analítica de 7 parámetros. Esta forma reproduce muy bien los datos con una desviación estándar media de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  y, especialmente, para la configuración en *forma de T* con una desviación menor de  $0.05 \text{ cm}^{-1}$ .
- Se ha realizado un cálculo variacional de los estados ligados del estado fundamental del sistema. La configuración más estable corresponde a una configuración lineal con una energía de enlace de  $15.72 \text{ cm}^{-1}$  mientras que la configuración *en forma de T* se encuentra a una pequeña diferencia de energía de tan solo  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados predicen la coexistencia de ambos isómeros incluso a bajas temperaturas.
- Los datos encontrados son similares a los encontrados en los estudios experimentales recientes del grupo de Loomis y col. donde la diferencia de energía entre ambos isómeros es muy pequeña, aunque con un orden de estabilidad invertido ( $16.6 \text{ cm}^{-1}$  para la configuración en *forma de T* y  $16.3 \text{ cm}^{-1}$  para la lineal con una incertidumbre de  $0.6 \text{ cm}^{-1}$ ).
- Se ha realizado una nueva representación del estado fundamental de la molécula basado en una interpolación en el marco del método RKHS, para determinar si la pequeña diferencia encontrada entre los cálculos experimentales y teóricos previos podrían deberse a la representación de la superficie de energía potencial.
- Se ha realizado el cálculo variacional cuántico de los estados ligados de la superficie RKHS y se ha comparado con la superficie analítica. Así, utilizando los mismos puntos *ab initio* CCSD(T)/CBS(45) y procedimientos diferentes para representar la PES, se encuentran energías de enlace muy similares para los diferentes estados vibracionales.
- Comparando los resultados con los datos experimentales, tanto estudios teóricos como experimentales encuentran la existencia de ambos isómeros, lineal y en *forma de T*, con una pequeña diferencia de energía entre ambas configuraciones. Es por ello, que el efecto de la temperatura podría ser muy importante en la estabilidad relativa de ellos.

---

### Resultados para el $\text{Ne}..\text{I}_2$

- Los cálculos de la superficie de potencial del estado fundamental del agregado, se han llevado a cabo estudiando un total de 1653 configuraciones utilizando el método *ab initio* CCSD(T) donde se han usado potenciales relativistas efectivos para el *core* y con la extrapolación a base infinita, CBS(45).
- Se han utilizado los dos métodos descritos previamente para  $\text{HeI}_2$  para representar la superficie de energía potencial del  $\text{NeI}_2$  (el método basado en el ajuste a una función analítica, en este caso de 5 parámetros, que incluye una parte Morse + vdW, y el método basado en una interpolación en la aproximación de RKHS).
- Se encuentran dos mínimos en la superficie potencial de la molécula correspondientes a las geometrías lineal (mínimo global) y *en forma de T* (mínimo local).
- La precisión de la PES se estudia comparando los resultados con las energías de enlace y las estructuras encontradas por medidas experimentales.
- Se realiza un cálculo variacional de los estados ligados del sistema con  $J = 0$  utilizando ambas superficies. Se encuentra la geometría *en forma de T* como la más estable comparada con la forma lineal, a diferencia del estudio previo con el  $\text{HeI}_2$ , encontrando una energía de enlace para *la forma de T* de 69.62 y 68.43  $\text{cm}^{-1}$  para las PES analítica y RKHS respectivamente, mientras que para la forma lineal, se encuentra una energía de enlace de 68.56 y 67.98  $\text{cm}^{-1}$  para cada superficie.
- Ambas superficies predicen el mismo orden de estabilidad de los isómeros y sus energías de enlace tienen mejor acuerdo con los resultados de los estudios experimentales que estudios teóricos previos.
- Este estudio encuentra también, para este agregado, la coexistencia de ambos isómeros a bajas temperaturas con una diferencia de energía muy pequeña entre ellas.

### *Resultados para el He<sub>2</sub>.I<sub>2</sub>*

- Se ha representado la superficie de la molécula tetratómica mediante la suma del potencial de tres cuerpos del HeI<sub>2</sub> CCSD(T)/CBS(45) previamente calculado junto con la interacción He-He.
- Se han seleccionado cuatro configuraciones, lineal, tetraédrica, *police-nightstick* y *bifork*, y se han calculado sus estructuras y energías electrónicas utilizando los métodos *ab initio* MP2 y CCSD(T) encontrando muy buen acuerdo de este último método con los valores del potencial analítico previo.
- Los mínimos del potencial (global y locales) y las barreras de isomerización entre estas cuatro configuraciones se han calculado mediante técnicas CCSD(T) utilizando la extrapolación a base infinita CBS(45).
- Se encuentra como mínimo global del potencial de superficie del He<sub>2</sub>I<sub>2</sub> la estructura lineal, de forma similar a otros sistemas formados por He<sub>2</sub> - dihalógeno.
- Se han realizado los cálculos variacionales de los estados ligados del complejo para encontrar las energías vdW vibracionales y sus distribuciones, radiales y angulares, de los primeros 5 estados del sistema para poder asignar los isómeros asociados a estos estados.
- Se encuentra la estructura tetraédrica como la más estable, seguida con una diferencia muy pequeña de tan solo de 0.03 cm<sup>-1</sup> de la estructura lineal y de 0.3 cm<sup>-1</sup> de la estructura *police-nightstick*.
- Los datos encontrados están acorde a los recientes estudios experimentales donde también se han encontrado diferentes isómeros en sistemas como He<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> o He<sub>2</sub>ICl con una diferencia de energía entre los diferentes isómeros muy pequeña. Por el momento, no hay más datos experimentales disponibles sobre el He<sub>2</sub>I<sub>2</sub> para poder comprobar nuestros resultados.

## Conclusiones Finales

- Que en este momento es posible un análisis cuantitativo de los datos experimentales de los complejos triatómicos y tetratómicos de vdW en su estado electrónico fundamental a partir de superficies de potencial *ab initio* que introducen una parte importante de la correlación electrónica, un ajuste posterior, y finalmente, con los cálculos dinámicos mecanocuánticos para describir los movimientos nucleares.
- Que una forma analítica de potencial basada en las interacciones de tres cuerpos para representar las superficies de energía potencial de complejos formados por dos átomos de Helio y una molécula diatómica halógena es muy adecuada para describir a los sistemas tetraatómicos y con esta idea se puede generalizar para complejos más grandes, por ejemplo, a las nanogotas de helio dopadas con moléculas químicas.
- Este trabajo es un punto de partida para la descripción de sistemas biológicos donde aparecen como esenciales las interacciones débiles moleculares, en problemas tales como la solvatación, e incluso, aunque la energía es un poco mayor, en la descripción de los puentes de hidrógeno.



# Bibliografía

- [1] E. Schrödinger, *What is life?*, Cambridge University Press, Cambridge, first edition, 1944.
- [2] D. Abbott, P. C. W. Davies, and A. K. Pati, *Quantum Aspects of Life*, Imperial College Press, London, first edition, 2008.
- [3] J. Watson, *The nature of the chemical bond*, Random House Inc., New York, first paperback edition, 2004.
- [4] J. Elguero, *La Ciencia al alcance de la mano. Ciencia para todos (Ed. Pedro García Barreno)*, Espasa-Calpe, Madrid, first edition, 2000.
- [5] L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press, Ithaca, first edition, 1939.
- [6] L. Pauling, H. A. Itano, S. J. Singer, and I. C. Weels, *Science* **110**, 543 (1949).
- [7] R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, and M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **34**, 2001 (445).
- [8] A. Cavalcanti, B. Shirinzadeh, R. A. F. Jr., and T. Hogg, *Nanotechnology* **19**, 015103 (2008).
- [9] H. Kubinyi and G. Müller, *Chemogenomics in drug discovery: a medicinal Chemistry Perspective*, Wiley VCH, Weinheim, Germany, 2004.
- [10] D. C. Young, *Computational Drug Design: a Guide for Computational and Medicinal Chemists*, Wiley interscience, New York, 2009.
- [11] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Pearson, Prentice Hall, second edition, 2001.
- [12] T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen, *Molecular Electronic Structure Theory*, Wiley, New York, second edition, 2010.
- [13] D. L. Bunker, *Methods in Computational Physics*, Academic Press, New York, first edition, 1979.

- 
- [14] S. K. Gray, *Classical Dynamics of van der Waals molecules*, Plenum Press, New York, first edition, 1990.
- [15] G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, P. Mareca, and G. Albelda, J. Chem. Phys. **78**, 280 (1983).
- [16] J. Beswick, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and P. Mareca, Faraday Dis. **73**, 406 (1982).
- [17] A. García-Vela, J. Rubayo-Soneira, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, J. Chem. Phys. **104**, 8405 (1996).
- [18] W. L. Hase, K. Song, and M. Gordon, Comput. Sci. Eng. **5**, 36 (2003).
- [19] R. P. de Tudela, P. Barragán, R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, J. Phys. Cjem. A **115**, 2483 (2011).
- [20] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, J. Wiley, New York, first edition, 1954.
- [21] P. Hobza and R. Zahradník, *Weak Intermolecular Interactions in Chemistry and Biology*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, first edition, 1980.
- [22] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, <http://goldbook.iupac.org/V06597.html>, second edition, 1997.
- [23] R. D. Levine and R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press, Oxford, primera edition, 1987.
- [24] I. G. Kaplan, *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*, J. Wiley, New York, first edition, 2006.
- [25] M. L. Burke and W. Klemperer, J. Chem. Phys. **98**, 6642 (1993).
- [26] D. H. Levy, Adv. Chem. Phys. **47**, 363 (1981).
- [27] S. J. Harris, S. E. Novick, W. Klemperer, and W. E. Falconer, J. Chem. Phys. **61**, 193 (1974).
- [28] S. E. Novick, S. J. Harris, K. C. Janda, and W. Klemperer, Can. J. Phys. **53**, 2007 (1975).
- [29] K. E. Johnson, L. Wharton, and D. H. Levy, J. Chem. Phys. **69**, 2719 (1978).
- [30] A. J. Stone, *The theory of intermolecular forces*, Oxford University Press, New York, 2002.

- 
- [31] G. Delgado-Barrio, *Dynamics of van der Waals complexes*, IOP, Bristol, first edition, 1993.
- [32] B. L. Blaney and G. E. Ewing, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **27**, 553 (1976).
- [33] G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.* **71**, 3143 (1979).
- [34] J. Jortner and R. D. Levine, *Adv. Chem. Phys.* **47**, 1 (1981).
- [35] A. D. Buckingham, P. W. Fowler, and J. M. Hutson, *Chem. Rev.* **88**, 963 (1988).
- [36] J. A. Beswick and J. Jortner, *Adv. Chem. Phys.* **47**, 363 (1981).
- [37] D. M. Willberg, M. Gutmann, J. J. Breen, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **96**, 198 (1992).
- [38] M. Gutmann, D. M. Willberg, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **97**, 8037 (1992).
- [39] M. Gutmann, D. M. Willberg, and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **97**, 8048 (1992).
- [40] J. K. L. MacDonald, *Phys. Rev.* **43**, 830 (1933).
- [41] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 89 (1928).
- [42] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **35**, 210 (1930).
- [43] V. Fock, *Z. Physik* **61**, 126 (1930).
- [44] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [45] T and Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- [46] C. A. Coulson, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **34**, 204 (1938).
- [47] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc.* **A202**, 336 (1950).
- [48] Y. G. Smeyers, *An. Fís* **65**, 249 (1969).
- [49] P.-O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- [50] A. Fröman, *Technical Notes from the Uppsala Quantum Chemistry Group* (1958).
- [51] E. A. Hylleraas, *Z. Physik* **48**, 469 (1928).
- [52] E. A. Hylleraas, *Z. Physik* **54**, 347 (1929).



- [53] K. A. Brueckner, Phys. Rev. **97**, 1353 (1955).
- [54] J. Goldstone, Proc. Roy. Soc. **A239**, 267 (1957).
- [55] P. O. Löwdin, Adv. Chem. Phys. **2**, 207 (1959).
- [56] I. N. Levine, *Química Cuántica*, Prentice Hall, Madrid, fifth edition, 2001.
- [57] B. O. Roos, Adv. Chem. Phys. **69**, 399 (1987).
- [58] C. Moller and M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- [59] R. J. Bartlett, Ann. Rev. Phys. Chem. **32**, 359 (1981).
- [60] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë,  $\frac{1}{2}$ , *Mecanique Quantique*, Hermann, Paris, first edition, 1973.
- [61] R. Krishnan and J. A. Pople, Int. J. Quantum Chem. **14**, 91 (1978).
- [62] J. Cízek, J. Chem. Phys. **45**, 4256 (1966).
- [63] J. Cízek and J. Paldus, Int. J. Quantum Chem. **5**, 359 (1971).
- [64] R. J. Bartlett, J. Phys. Chem. **93**, 1697 (1989).
- [65] C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria, *Theory and Applications of Computational Chemistry the First Forty Years*, Elsevier, Amsterdam, first edition, 2005.
- [66] J. Paldus, *The beginnings of coupled-cluster theory: an eyewitness account. CHapter 7 of Theory and Applications of Computational Chemistry the First Forty Years edited by C. E. Dykstra and G. Frenking and K. S. Kim and G. E. Scuseria*, Elsevier, Amsterdam, first edition, 2005.
- [67] C. C. J. Roothaan and P. S. Bagus., Methods Comput. Phys. **2**, 47 (1963).
- [68] S. F. Boys, G. B. Cook, C. M. Reeves, and I. Shavitt, Nature **178**, 1207 (1956).
- [69] S. Wilson, *Methods in Computational Molecular Physisc*, Reidel, chap. 3 edition, 1983.
- [70] E. Clementi and D. R. Davis, J. Comput. Phys. **1**, 223 (1966).
- [71] T. H. Dunning, J. Chem. Phys. **53**, 2823 (1970).
- [72] T. H. Dunning and P. J. Hay, *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum, vol. 3 edition, 1977.
- [73] T. H. J. Dunning, J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).

- 
- [74] W. J. Stevens and M. K. H. Basch, J. Chem. Phys. **81**, 6026 (1984).
- [75] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, and H. Preuss, Mol. Phys. **80**, 1431 (1993).
- [76] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, and M. Dolg, J. Chem. Phys. **119**, 11113 (2003).
- [77] W. Müller, J. Flesch, and W. Meyer, J. Chem. Phys. **80**, 3297 (1984).
- [78] P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, and L. V. Szentpály, Chem. Phys. Lett. **89**, 418 (1982).
- [79] H. J. Werner, O. J. Knowles, M. Schtz, R. Lindh, P. Celani, T. Korona, G. Rauhut, F. R. Manby, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nickla, P. Palmiei, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, and T. Thorsteinsson, (2006).
- [80] H. J. Werner and P. J. Knowles, MOLPRO, version 2009, a package of *ab initio* programs, <http://www.molpro.net> (2009).
- [81] S. F. Boys, F. Bernardi, and W. Meyer, Mol. Phys. **19**, 553 (1970).
- [82] P. Lancaster and K. Salkauskas, *Curve and Surface Fitting*, Academic Press, third edition, 1988.
- [83] A. Rohrbacher, J. Williams, and K. C. Janda, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 5263 (1999).
- [84] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, Dover, New York, ninth dover printing edition, 1964.
- [85] G. York, R. Scheps, and A. Gallagher, J. Chem. Phys. **63**, 1052 (1975).
- [86] J. Koperski, Phys. Rep. **369**, 177 (2002).
- [87] L. García-Gutiérrez, L. Delgado-Téllez, A. Valdés, R. P. anda P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, J. Phys. Chem. A. **113**, 5754 (2009).
- [88] T. S. Ho and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **104**, 2584 (1996).
- [89] J. T. Muckerman, Chem. Phys. Lett. **173**, 200 (1990).
- [90] R. N. Zare, *Angular Momentum*, John Wiley and Sons, Inc., first edition, 1988.

- 
- [91] A. Valdés, *Superficies de energía potencial y dinámica de agregados de van der Waals triatómicos y tetratómicos formados por gases nobles y moléculas dihalógenas*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2006.
- [92] R. Radau, Ann. Sci. Ecole. Normale Supérieur **5**, 311 (1868).
- [93] D. M. Leitner, J. E. H. III, G. A. Natanson, R. S. Berry, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys.. **94**, 5917 (1991).
- [94] P. Villarreal, O. Roncero, and G. Delgado-Barrio, J. Chem Phys. **101**, 2217 (1994).
- [95] O. Roncero, B. Lepetit, J. A. Beswick, N. Halberstadt, and A. A. Buchachenko, J. Chem. Phys. **115**, 6961 (2001).
- [96] D. H. Levy, Ann. Rev. Phys. Chem. **31**, 197 (1980).
- [97] N. Halberstadt, *Thèse: Prédissociation vibrationnelle de complexes faiblement liés: rôle de la rotation*, Université de Orsay, Paris, 1987.
- [98] R. F. Smalley, L. Wharton, and D. H. Levy, J. Chem. Phys. **64**, 3266 (1976).
- [99] M. D. Bradke and R. A. Loomis, J. Phys. Chem. **118**, 7233 (2003).
- [100] D. G. Jahn, S. G. Clament, and K. C. Janda, J. Chem. Phys **101**, 283 (1994).
- [101] J. C. Drobits and M. I. Lester, J. Chem. Phys. **86**, 1662 (1987).
- [102] D. S. Boucher, M. D. Bradke, J. P. Darr, and R. A. Loomis, J. Phys. Chem A **107**, 6901 (2003).
- [103] A. Burroughs, G. Kerenskaya, and M. C. Heaven, J. Chem. Phys. **115**, 784 (2001).
- [104] J. P. Darr and R. A. Loomis, Faraday Discuss. **127**, 213 (2004).
- [105] J. A. Blazy, B. M. DeKoven, T. D. Russell, and D. H. Levy, J. Chem. Phys **72**, 2439 (1980).
- [106] J. A. Beswick and J. Jortner, Chem. Phys. Lett. **49**, 13 (1977).
- [107] J. A. Beswick and J. Jortner, J. Chem. Phys. **68**, 2277 (1978).
- [108] J. A. Beswick, G. Delgado-Barrio, and J. Jortner, J. Chem. Phys. **70**, 3895 (1979).
- [109] J. A. Beswick and G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. **73**, 3653 (1980).

- 
- [110] M. Aguado, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, P. Mareca, and J. A. Beswick, *Chem. Phys. Lett.* **102**, 227 (1983).
- [111] G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, P. Mareca, and J. A. Beswick, *Int. Journal of Quantum Chemistry* **27**, 173 (1985).
- [112] G. Delgado-Barrio, P. Mareca, P. Villarreal, A. M. Cortina, and S. Miret-Artés, *J. Chem. Phys.* **84**, 4268 (1986).
- [113] A. García-Vela, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *Int. Journal of Quantum Chemistry* **35**, 633 (1989).
- [114] R. Prosmiti, A. Valdés, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6065 (2004).
- [115] D. W. Schwenke and D. G. Truhlar, *Chem., Ohys. Lett.* **98**, 217 (1983).
- [116] A. A. Buchachenko, R. Prosmiti, C. Cunha, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **117**, 6117 (2002).
- [117] J. P. Darr, R. A. Loomis, and A. B. McCoy, *J. Chem. Phys.* **120**, 2677 (2004).
- [118] J. P. Darr, J. J. Clennon, and R. A. Loomis, *J. Chem. Phys.* **122**, 131101 (2005).
- [119] J. M. Pio, W. E. V. der Veer, C. R. Bieler, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys* **128**, 134311 (2008).
- [120] S. E. Ray, A. B. McCoy, J. J. Glennon, J. P. Darr, E. J. Fesser, J. R. Lancaster, and R. A. Loomis, *J. Chem. Phys.* **125**, 164314 (2006).
- [121] W. Sharfin, P. Kroger, and S. C. Wallace, *Chem. Phys. Lett.* **85**, 81 (1982).
- [122] F. B. Brown, D. W. Schwenke, and D. G. Truhlar, *Theor. Chim. Acta* **68**, 23 (1985).
- [123] R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. CHem. Phys.* **359**, 473 (2002).
- [124] A. Valdés, R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *Chem. Phys. Lett.* **375**, 328 (2003).
- [125] R. Prosmiti, C. Cunha, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys* **119**, 4216 (2003).
- [126] A. Valdés, R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *Mol. Phys.* **102**, 2277 (2004).

- 
- [127] A. Valdés, R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **122**, 044305 (2005).
- [128] A. Valdés, R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **125**, 014313 (2006).
- [129] C. Díez-Pardos, A. Valdés, R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *Theor. Chem. Acc.* **118**, 511 (2007).
- [130] A. Valdés, R. Prosmiti, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, D. Lemoine, and B. Lepetit, *J. Chem. Phys.* **126**, 244314 (2007).
- [131] A. Valdés, R. Prosmiti, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, and H. J. Werner, *J. Chem. Phys.* **126**, 204301 (2007).
- [132] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, and H. Preuss, *Mol. Phys.* **80**, 1431 (1993).
- [133] J. M. L. Martin and A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **114**, 3408 (2001).
- [134] M. Dolg, (1997).
- [135] R. A. Kendall, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, and M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [136] K. A. Peterson, D. E. Woon, and T. H. J. Dunning, *J. Chem. Phys.* **100** (1994).
- [137] C. Schwartz, *Phys. Rev.* **126**, 1015 (1962).
- [138] E. C. Lee, D. Kim, P. Jurecka, P. Tarakeshwar, P. Horza, and K. S. J. Kim, *J. Phys. Chem. A* **111**, 3446 (2007).
- [139] S. M. Cybulski and R. R. Toczyłowski, *J. Chem. Phys.* **111**, 10520 (1999).
- [140] D. Secrest and W. Eastes, *J. Chem. Phys.* **56**, 2502 (1972).
- [141] h. <http://www.netlib.org/lapack/>.
- [142] J. T. Muckerman, *Chem. Phys. Lett* **173**, 200 (1990).
- [143] R. Prosmiti, A. Valdés, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Phys. Chem.* **108**, 6065 (2004).
- [144] R. F. Smalley, L. Wharton, and D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **68**, 671 (1978).
- [145] A. Valdés, R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **126**, 244314 (2007).
- [146] K. Kowalski and P. Piecuch, *J. Chem. Phys.* **18**, 074107 (2005).

- 
- [147] Y. J. Bomble, J. F. Stanton, M. Kallay, and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **123**, 054101 (2005).
- [148] R. Prosmiti, C. Cunha, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **117**, 7017 (2002).
- [149] R. Prosmiti, C. Cunha, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **116**, 9249 (2002).
- [150] T. S. Ho and H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **113**, 3960 (2000).
- [151] T. Stoecklin, A. Voronin, and J. C. Rayez, *Phys. Rev. A* **66**, 042703 (2002).
- [152] K. A. P. ad G. C. Mcbane, *J. Chem. Phys.* **123**, 0843141 (2005).
- [153] G. Guillon, A. Zanchet, M. Leino, A. Viel, and R. E. Zillich, *J. Phys. Chem. A* **115**, 6918 (2011).
- [154] L. Delgado-Téllez, A. Valdés, R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **134**, 214304 (2011).
- [155] L. Delgado-Téllez, A. Valdés, R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *I. J. Q. Chem.* **en prensa** (2012).
- [156] J. M. Pio, W. E. V. der Veer, C. R. Bieler, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **128**, 134311 (2008).
- [157] J. M. Pio, M. A. Taylor, W. E. V. der Veer, C. R. Beiler, J. A. Cabrera, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **133**, 014305 (2010).
- [158] D. S. Boucher, D. B. Strasfeld, R. A. Loomis, J. M. Herbert, S. E. Ray, and A. B. McCoy, *J. Chem. Phys.* **123**, 104312 (2005).
- [159] A. Rohrbacher, N. Halberstadt, and K. C. Janda, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 405 (2000).
- [160] B. Lepetit, O. Roncero, A. A. Buchachenko, and N. Halberstadt, *J. Chem. Phys.* **116**, 8367 (2002).
- [161] A. A. Buchachenko, R. Prosmiti, C. Cunha, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **117**, 6117 (2002).
- [162] R. Prosmiti, C. Cunha, A. A. Buchachenko, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, *J. Chem. Phys.* **117**, 10019 (2002).
- [163] A. B. McCoy, J. P. Darr, D. S. Boucher, P. R. Winter, M. D. Bradke, and R. A. Loomis, *J. Chem. Phys.* **120**, 2677 (2004).
- [164] R. Hernández-Lamonedá and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **123**, 161102 (2005).

- 
- [165] R. Prosmiti, C. Cunha, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. **119**, 4216 (2003).
- [166] A. Valdés, R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, Chem. Phys. Lett. **375**, 328 (2003).
- [167] M. P. Lara-Castells, A. A. Buchachenko, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, J. Chem. Phys. **120**, 2182 (2004).
- [168] M. Cybulski and J. Holt, J. Chem. Phys. **110**, 7749 (1999).
- [169] R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, Chem. Phys. Lett. **359**, 473 (2002).
- [170] A. Valdés, R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, Mol. Phys. **102**, 2277 (2004).
- [171] D. B. Strasfeld, J. P. Darr, and R. A. Loomis, Chem. Phys. Lett. **397**, 116 (2004).
- [172] S. Pakhira, B. Mondal, and A. K. Das, Chem. Phys. Lett. **505**, 81 (2011).
- [173] M. C. Heaven and A. A. Buchachenko, J. Mol. Spectrosc. **222**, 31 (2003).
- [174] A. Valdés, R. Prosmiti, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. **125**, 014313 (2006).
- [175] M. P. Lara-Castells, R. Prosmiti, G. Delgado-Barrio, D. López-Durán, P. Villarreal, F. A. Gianturco, and J. Jellinek, Phys. Rev. A. **74**, 054611 (2006).
- [176] D. S. Boucher, J. P. Darr, D. B. Strasfeld, and R. A. Loomis, J. Phys. Chem. A **112**, 13393 (2008).
- [177] A. Valdés, P. Barragán, R. P. de Tudela, L. Delgado-Téllez, J. S. Medina, and R. Prosmiti, Chem. Phys. **399**, 39 (2012).
- [178] R. A. Loomis, Private communication (2005).
- [179] W. Sharfin, K. E. Johnson, L. Wharton, and D. H. Levy, J. Chem. Phys. **71**, 1292 (1979).
- [180] B. A. Swartz, D. E. Brinza, C. M. Western, and K. C. Janda, J. Phys. Chem. **88**, 6272 (1984).
- [181] S. R. Hair, J. L. Cline, C. R. Bieker, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **90**, 2935 (1989).
- [182] M. I. Hernández, T. González-Lezana, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and A. A. Buchachenko, J. Chem. Phys. **113**, 4620 (2000).

- [183] M. I. Hernández, A. García-Vela, J. Campos-Martinez, O. Roncero, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *Comp. Phys. Comm* **145**, 97 (2002).
- [184] M. P. de Lara-Castells, R. Prosmiti, G. Delgado-Barrio, D. López-Durán, P. Villarreal, F. A. Gianturco, and J. Jellinek, *Phys. Rev. A*. **74**, 054611 (2006).
- [185] R. A. Aziz and M. J. Slaman, *J. Chem. Phys.* **94**, 8047 (1991).
- [186] J. M. L. Martin and A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **114**, 3408 (2001).
- [187] M. Iwamatsu, *Comput. Phys. Commun.* **142**, 214 (2001).





# Capítulo 8

## Artículos de tesis

- HeI<sub>2</sub> van der Waals complex: *Ab initio* ground and electronic excited potential surfaces for studying Dynamics. Rita Prosmi, Alvaro Valdés, Leonor García-Gutiérrez, Laura Delgado- Téllez, Pablo Villarreal, and Gerardo Delgado-Barrio. AIP Conf. Proc. **1148**, 334-337, (2008).
- *Ab initio* interaction potentials for X and B states of HeI<sub>2</sub> for studying dynamics. R. Prosmi, L. García-Gutiérrez, L. Delgado-Téllez, A. Valdés, P. Villarreal and G. Delgado-Barrio. J. Phys. Conf.Ser. **194**, 122001, (2009).
- Intermolecular *Ab initio* potential and spectroscopy of the ground state of HeI<sub>2</sub> complex revisited. Leonor García-Gutierrez, Laura Delgado-Téllez, Álvaro Valdés, Rita Prosmi, Pablo Villarreal, Gerardo Delgado-Barrio. J. Phys. Chem. A. **113**, 5754-5762, (2009).
- *Ab initio* characterization of the Ne-I<sub>2</sub> van der Waals complex: Intermolecular potentials and vibrational bound states. Laura Delgado-Téllez, Álvaro Valdés, Rita Prosmi, Pablo Villarreal, Gerardo Delgado-Barrio. The Journal of Chemical Physics **134**, 214304, (2011).
- A theoretical characterization of multiple isomer of the He<sub>2</sub>I<sub>2</sub> complex. Álvaro valdés, Patricia Barragán, Ricardo Pérez de Tudela, Laura Delgado-Téllez, Juan S. Medina, Rita Prosmi. Chemical Physics **399**, 39, (2012).
- HeI<sub>2</sub> interaction potential based on an interpolation scheme. Laura Delgado-Téllez, Álvaro Valdés, Rita Prosmi, Pablo Villarreal, Gerardo Delgado-Barrio. International Journal of Quantum Chemistry, DOI: 10.1002/qua.24160 (2012).